

TREBALL FI DE GRAU

Grau en Enginyeria Química

**APLICACIÓ DE TECNOLOGIA DE MEMBRANES DE
NANOFILTRACIÓ PER A LA RECUPERACIÓ DE METALLS
D'AIGÜES ÀCIDES D'INDÚSTRIES HIDROMETAL·LÚRGIQUES**



Memòria i Annexos

Autor:	Eduard Casanova Sala
Director:	Oriol Gibert Agulló
Co-Director:	Julio López Rodríguez
Convocatòria:	Octubre 2019

Resum

Actualment és conegut per tothom que existeix una necessitat d'aprofitar els recursos dels que disposem i als que encara es pot donar ús. Les membranes de nanofiltració (NF) són un exemple de tecnologia aplicada per el tractament i reaprofitament d'aigües. Poden ser usades amb la finalitat de retenir, separar i concentrar metalls d'aigües àcides de mines i així poder reaprofitar l'àcid romanent lliure d'ions i reduir l'impacte ambiental del concentrat de metalls.

L'objectiu principal del treball ha estat avaluar dues membranes de NF, una en espiral i l'altra plana, i estudiar-ne el comportament al tractar una dissolució sintètica amb metalls (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu, As, Zn, Ca, Na, Co, Mn i Pb) per la d'espiral, i aigües procedents de mines (Fe^{3+} , Cu, As, Zn, Ca, Na, Mn, Al, Se i terres rares) a diferents pHs amb alta i baixa concentració de Fe per la membrana plana.

La part experimental d'aquest TFG es va desenvolupar en dues plantes pilot (una per cada configuració de la membrana) a escala de laboratori. La membrana de NF en espiral utilitzada va ser la Duracid NF2540F30 i la membrana plana era la DK2540F30. Per a cada una de les dues configuracions es van realitzar dos tipus d'experiments: el primer es va realitzar tractant cada una de les dissolucions fins a 35 bars amb recirculació dels corrents de concentrat i permeat (circuit tancat), mentre el segon es va realitzar amb recirculació de concentrat però no de permeat (circuit obert). Al llarg de cada experiment es van prendre mostres per a l'anàlisi de pH i conductivitat a l'instant, i de concentració de metalls per ICP-OES ("*Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy*") i ICP-MES ("*Inductively coupled plasma mass spectrometry*").

Una vegada analitzades les mostres es va estudiar el rebuig que presenta cada membrana per a cada solut i es van modelitzar les dades a través del SDFM ("*Solution-diffusion-film-model*") per trobar la permeabilitat de la membrana per a cada solut rebutjat.

Els resultats van demostrar l'eficàcia de les membranes de NF utilitzades per al tractament d'aigües àcides generades en la indústria hidrometal·lúrgica. Les membranes van permetre obtenir un rebuig elevat per als metalls pesants, >90% en la dissolució sintètica i al voltant del 90% en les aigües procedent de mines. Altrament es va poder recuperar l'àcid per a ambdues dissolucions essent rebutjat per sota del 35%.

Resumen

Es conocido por todos que actualmente existe una necesidad de aprovechar los recursos de los que disponemos y a los que todavía se les puede dar uso. Las membranas de nanofiltración (NF) son un ejemplo de tecnología aplicada para el tratamiento y reaprovechamiento de aguas. Pueden ser usadas con el fin de retener, separar y concentrar metales de aguas ácidas de minas y así poder reaprovechar el ácido libre de iones y reducir el impacto ambiental del concentrado de metales.

El objetivo principal del trabajo ha estado evaluar dos membranas de NF, una en espiral y la otra plana, y estudiar el comportamiento al tratar una disolución sintética con metales (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu, As, Zn, Ca, Na, Co, Mn i Pb) por la de espiral, y aguas procedentes de minas (Fe^{3+} , Cu, As, Zn, Ca, Na, Mn, Al, Se y tierras raras) a diferentes pHs con alta y baja concentración de Fe por la membrana plana.

La parte experimental de este TFG se desarrolló en dos plantas piloto (una por cada configuración de membrana) a escala de laboratorio. La membrana de NF en espiral utilizada fue la Duracid NF2540F30 y la de membrana plana era la DK2540F30. Para cada una de las dos configuraciones se realizaron dos tipos de experimentos: el primero se realizó tratando cada una de las disoluciones hasta 35 bares con recirculación de las corrientes de concentrado y permeado (circuito cerrado), mientras el segundo se realizó con recirculación de concentrado, pero no de permeado (circuito abierto). A lo largo de cada experimento se tomaron muestras para el análisis de pH y conductividad al instante, y de concentración de metales por ICP-OES (*“Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy”*) y ICP-MES (*“Inductively coupled plasma mass spectrometry”*).

Una vez analizadas las muestras se estudió el rechazo que presenta cada membrana para cada soluto y se modelizaron los datos a través del SDFM (*“Solution-diffusion-film-model”*) para encontrar la permeabilidad de la membrana para cada soluto rechazado.

Los resultados demostraron la eficacia de las membranas de NF utilizadas para el tratamiento de aguas ácidas generadas en la industria hidrometalúrgica. Las membranas permitieron obtener un rechazo elevado para los metales pesados, >90% en la disolución sintética y alrededor del 90% en las aguas procedentes de minas. Además, se pudo recuperar el ácido para ambas disoluciones (rechazo<35%).

Abstract

Nowadays, it is known to everyone that there is a need to make the most out of the resources that we have and those that can still be used. Nanofiltration (NF) membranes are an example of applied technology for the treatment and reuse of water. These membranes can be used to retain, separate and concentrate metals from acid mine water and thus obtain ion-free acid and reduce the environmental impact of the metal concentrate.

The main objective of this project was to evaluate two membranes of NF. One in spiral wound and the other flat sheet, and study their behavior treating a synthetic metal solution (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu, As, Zn, Ca, Na, Co, Mn and Pb) for the spiral wound, and water from mines (Fe^{3+} , Cu, As, Zn, Ca, Na, Mn, Al, Se and rare-earth element) at different pH with high and low concentration of Fe for the flat sheet membrane.

The experimental part of this work was developed in two pilot plants (one for each membrane configuration) at laboratory scale. The spiral wound membrane used was the Duracid NF2540F30 and the flat sheet membrane was the DK2540F30. Two types of experiments were executed for each configuration: the first one was carried out by treating the solution increasing the pressure to 35 bars with recirculation of the concentrate and permeate streams (closed circuit), the second one was carried out with recirculation of concentrate but not of the permeate (open circuit). Throughout of each experiment samples were taken for the analysis of pH, conductivity, ICP-OES (*Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy*) and ICP-MES (*Inductively coupled plasma mass spectrometry*), the two last ones were done for the concentration of metals.

Once the samples were analyzed, the rejection presented by each membrane for each solute was studied and modelled by the SDFM (*Solution-diffusion-film-model*). The model was also used to find out the membrane permeability for each solute.

The results proved the efficacy of NF membranes for the treatment of acid mine water. The membranes allowed to obtain high rejection for heavy metals, >90% in the synthetic solution and around 90% in the water from mines. Furthermore, the acid could be recovered for both solutions (rejection<35%).

Agraïments

M'agradaria donar les gràcies al meu tutor, el Dr. Oriol Gibert, que sempre s'ha mostrat disposat a ajudar-me a portar endavant aquest projecte i, juntament amb el Dr. José Luis Cortina, per oferir-me la oportunitat de realitzar-lo.

Especialment, vull donar les gràcies al co-director del projecte, en Julio López, per ensenyar-me i guiar-me en el meu dia a dia del laboratori, així com per resoldre'm els dubtes que m'han sorgit al llarg del projecte a més d'ajudar-me en la redacció de la memòria.

Per últim voldria agrair a la meva parella, la família i els amics pels ànims i suport que m'han proporcionat en l'execució d'aquest treball final de grau.

Aquest TFG va rebre el suport econòmic dels projectes Waste2Products (CTM2014-57302-R) i R2MIT (CTM2017-85346) finançats pel Ministeri d'Economia i Competitivitat (MINECO) i la Generalitat de Catalunya (2017-SGR-312), i el projecte LIFE-REMINE-WATER (LIFE17ENV/ES/000315) finançat per la Unió Europea.

Glossari

TFG: Treball final de grau

TR: Terres rares

MF: Microfiltració

UF: Ultrafiltració

NF: Nanofiltració

OI: Osmosi Inversa

PI: Punt isoelèctric

DCE: Doble capa elèctrica

ICP-OES: Espectrometria d'emissió òptica per plasma d'acoblament inductiu (*"Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy"*)

ICP-MS: Espectrometria de masses per plasma d'acoblament inductiu (*"Inductively coupled plasma mass spectrometry"*)

SEM: Microscopi electrònic d'escombrada (*"Scanning Electron Microscopy"*)

XPS: Espectroscòpia de fotoelectrons emesos per raigs X (*"X-ray photoelectron spectroscopy"*)

IR: Infraroig

Jv: Flux volumètric transmembrana

Kw: Permeabilitat de la membrana

FC: Factor de concentració

vcf: Velocitat de *"cross flow"*

TMP: Pressió transmembrana (*"Trans Membrane Pressure"*)

SDFM: (*"Solution-diffusion-film-model"*)

Índex

RESUM	I
RESUMEN	II
ABSTRACT	III
AGRAÏMENTS	IV
GLOSSARI	V
1. INTRODUCCIÓ	9
1.1. Objectius del treball.....	9
1.2. Abast del treball.....	9
2. ORIGEN I NECESSITAT DEL PROJECTE	11
3. TECNOLOGIA DE MEMBRANES	14
3.1. Forma d'operació de la membrana.....	14
3.2. Tipus de membranes	15
3.3. Configuració de la membrana	17
4. NANOFILTRACIÓ	19
4.1. Introducció a la nanofiltració.....	19
4.2. Mecanismes de transport.....	20
4.3. Fenòmens de transport	21
4.3.1. Exclusió de Donnan.....	21
4.3.2. Exclusió dielèctrica.....	22
4.3.3. Doble capa elèctrica.....	22
4.3.4. Concentració per polarització.....	23
4.4. "Solution-diffusion-film-model" (SDFM).....	24
4.5. Factors a tenir en compte en la nanofiltració	27
4.5.1. Punt isoelèctric.....	27
4.5.2. Efecte del pH.....	28
4.5.3. Equilibri $\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-$	29
4.5.4. Embrutiment de la membrana	30
4.6. Aplicació de la nanofiltració a aigües àcides	32
5. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	35
5.1. Disseny de la planta	35

5.2.	Característiques de les membranes	38
5.2.1.	Duració.....	38
5.2.2.	DK.....	39
5.3.	Planificació i protocol experimental	40
5.3.1.	Membrana enrotllada en espiral.....	41
5.3.2.	Membrana plana	44
5.4.	Càlculs experimentals	48
5.5.	Tècniques d'anàlisi	50
6.	RESULTATS	53
6.1.	Duració	53
6.1.1.	Evolució del rebuig en funció del flux de permeat	53
6.1.2.	Factor de concentració i rebuig en funció del permeat recuperat.....	56
6.1.3.	Permeabilitats segons el SDFM	58
6.2.	DK	60
6.2.1.	Experiments amb presència de Fe	60
6.2.2.	Experiments amb baixa presència de Fe.....	70
7.	ANÀLISI DE LES MEMBRANES	78
7.1.	SEM.....	78
7.2.	XPS.....	80
7.3.	IR.....	82
8.	PRECIPITATS FORMATS	84
8.1.	Planta de membrana en espiral.....	84
8.2.	Planta de membrana plana.....	86
9.	IMPACTE AMBIENTAL	91
10.	ANÀLISI DELS COSTOS ASSOCIATS AL PROJECTE	93
11.	CONCLUSIONS	100
	BIBLIOGRAFIA	102
	ANNEX A. SEM.....	105
	ANNEX B. XPS	109

1. Introducció

1.1. Objectius del treball

L'objectiu principal d'aquest projecte és descriure el comportament d'una membrana de NF en espiral (Duracid NF2540F30 de Suez) durant el tractament d'aigües àcides de mines sintètiques, i d'una membrana plana (DK2540F30 de Suez) al tractar unes aigües procedents de les mines d'Aznalcóllar. Els objectius específics del TFG són:

- Determinar l'evolució del rebuig dels diferents soluts en funció de la pressió trans-membrana (TMP).
- Concentrar els metalls treballant en circuit obert fins que les condicions de treball ho permetin.
- Obtenir un corrent de permeat àcid lliure de metalls.
- Comparar els punts esmentats per a la dissolució d'Aznalcóllar a diferents pHs amb alt i baix contingut de ferro.

Es plantegen aquests objectius per poder determinar la viabilitat de donar sortida a dos tipus d'aigües àcides provinents de la indústria d'extracció i refinació del coure amb alt contingut de metalls pesants diferents.

1.2. Abast del treball

Deixant de banda l'origen i l'explicació de la necessitat del projecte, es pot estructurar el treball en 3 grans parts. La primera part reporta un estat de l'art, on s'expliquen les característiques de la tecnologia de membranes, focalitzant l'atenció en les membranes de NF. A més es detallen les equacions de fenòmens de transport que ajuden a entendre el funcionament.

La segona part detalla, amb el suport de fotografies, tota la informació sobre les plantes pilot (membrana d'espiral o plana) amb les que s'ha treballat i les tècniques de química analítica que s'han seguit per analitzar les mostres que s'han pres al llarg de cada experiment.

Per últim es realitza una anàlisi detallada sobre els experiments que s'han dut a terme per a les diferents dissolucions amb pHs i orígens diferents. Donat que es treballa tant en circuit tancat com en obert, s'estudien diferents paràmetres com el FC (factor de concentració), rebuig de la membrana per als diferents metalls i el flux trans-membrana a diferents pressions i concentracions. Una vegada

realitzat tot el tractament de dades i la seva posterior anàlisi es va poder concloure si els corrents sortints del procés de NF, permeat i concentrat, poden ser reutilitzats.

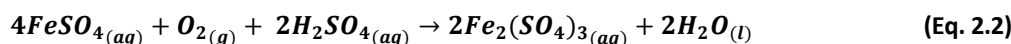
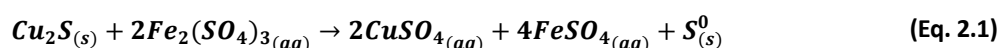
2. Origen i necessitat del projecte

En la indústria hidrometal·lúrgica es generen corrents molt àcids que contenen una elevada concentració de metalls pesants. Aquests corrents necessiten ser tractats per ser abocats al riu i no causar una catàstrofe ambiental. D'aquí naix la necessitat ambiental del projecte. A continuació s'explica l'origen de dos tipus d'aigües que necessiten ser tractades.

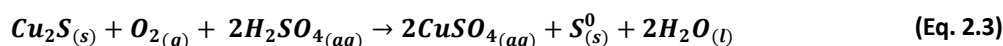
Una d'aquestes aigües que necessita ser tractada neix del procés d'extracció i refinació de coure que es porta a terme a les mines de Las Cruces, a Sevilla, les quals generen uns residus que, després de ser tractats amb una etapa de precipitació, són abocats al riu Guadalquivir. La Unió Europea, cada cop més restrictiva pel que fa a la regulació de quantitat i contingut dels residus generats, provoca que s'hagi de buscar una alternativa per tal d'incloure'ls en l'economia circular.

El procés d'extracció del coure comença per una primera trituració del mineral extret. Seguidament es passa per un molí per aconseguir el mineral polvoritzat fins a un màxim de 150µm. Aquest mineral està format per una mescla de sulfurs de coure-ferro, com són la bornita (Cu_5FeS_4) i calcopirita (CuFeS_2), i sulfurs de coure tals com la calcocita (Cu_2S), la digenita (Cu_9S_5) i covel·lita (CuS). D'aquests, el mineral amb més valor econòmic és la calcocita, tot i que la més abundant sigui la calcopirita. Aquest últim mineral té un paper fonamental en la lixiviació, l'etapa següent del procés [1] [2].

La lixiviació que es porta a terme a Las Cruces, anomenada lixiviació fèrrica atmosfèrica, consisteix en la dissolució de calcocita a partir de sulfat de ferro (III), procedent de la lixiviació parcial de la calcopirita, per obtenir sulfat de coure en medi aquós (Eq. 2.1). L'ió fèrric es regenera contínuament a partir de la injecció d'oxigen als reactors i l'àcid sulfúric present en la solució (Eq. 2.2) [2].

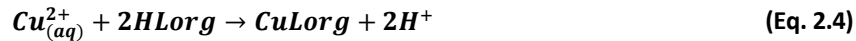


L'equació global que defineix el procés de lixiviació resulta la següent (Eq. 2.3):



El lixiviat resultant s'anomena PLS ("Pregnant leach solution") i pot contenir fins a 5 g/L de coure. El PLS passa per un espessidor de lixiviació on se separa la fracció sòlida del líquid ric en coure, la qual serà transportada per al seu posterior tractament en una instal·lació d'estèrils. El PLS tractat es sotmet a una extracció líquid-líquid, on es transfereix el coure dissolt des de la fase aquosa a la fase orgànica

(L_{org}), eliminant gran part d'impureses (ferro principalment). La reacció que defineix aquest procés és l'Eq. 2.4. El dissolvent orgànic s'escull segons la seva selectivitat a extreure Cu, que depèn de la presència i concentració dels altres ions presents a la dissolució [3].



Seguidament es dona l'etapa de re-extracció, que consisteix en fer circular a contracorrent una dissolució d'àcid sulfúric per tornar a transferir el coure aquest cop des de la fase orgànica a la fase aquosa (Eq. 2.5) per a que el dissolvent orgànic pugui tornar a ser utilitzat en l'etapa d'extracció. El refinat, la solució pobre en coure i rica en ferro, es retorna a l'inici de l'etapa de lixiviació [3].



Fins aquí s'aconsegueix un factor de concentració del coure a la dissolució sortint de l'etapa de lixiviació de 10-20, és a dir, concentracions al voltant de 50 g/L de coure i 100-200 g/L d'àcid sulfúric al final de l'etapa de reextracció [3].

Per últim es passa a l'etapa d'electrodeposició. Aquesta consisteix en varies cel·les que contenen ànodes de plom i càtodes d'acer inoxidable on precipita el coure. L'obtenció del coure final serà de grau A, és a dir, 99,999% [1].

El corrent residual de l'etapa d'extracció es tracta en una etapa de neutralització amb òxid de calci (CaO) per eliminar l'acidesa i els metalls en forma d'hidròxids. La finalitat d'aquest projecte és el tractament mitjançant nanofiltració (NF) d'aquest mateix corrent, que permetrà concentrar els metalls en dissolució per a una posterior etapa d'extracció i, al mateix temps, obtenir un corrent format per àcid sulfúric lliure de metalls, que es podrà reutilitzar en la etapa de lixiviació [1].

A la Figura 1 es pot veure el procés d'extracció del coure de forma resumida.

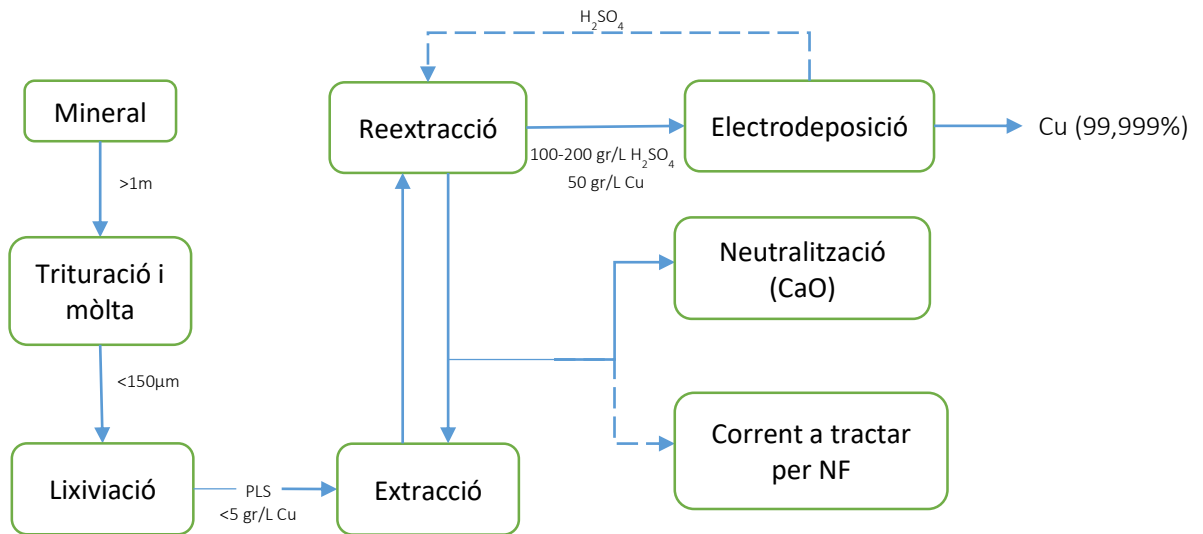


Figura 1. Procés esquematitzat de la indústria hidrometal·lúrgica per a extracció de coure [3].

El segon tipus d'aigua que es tractarà en aquest TFG prové de les mines d'Aznalcóllar, Sevilla. Com s'ha explicat amb anterioritat el procés hidrometal·lúrgic d'extracció de Cu genera uns corrents que no poden ser abocats directament al riu. A l'espera de ser tractats, es guarden en les fosses (Figura 2) que en el seu dia van ser punt d'extracció del mineral i que actualment només tenen aquesta utilitat. Aquest residu aquós emmagatzemat en les basses mineres és el que es tractarà en aquest projecte per NF amb l'objectiu de buscar una utilitat i així poder buidar les basses que mentrestant contaminen el subsòl [4].



Figura 2. Basses mineres d'Aznalcóllar [4].

3. Tecnologia de membranes

La tecnologia de membranes ha evolucionat molt des de la dècada del 1950 fins ara, i cada vegada ha guanyat més importància en el món de l'enginyeria química, sobretot en el tractament d'aigües, on gràcies a la seva aplicació es poden eliminar diferents soluts de l'aigua per poder-la reaprofitar [5].

S'entén una membrana com una làmina semipermeable que gràcies a les seves propietats fisicoquímiques és capaç, segons la seva selectivitat, de rebutjar o deixar travessar ions quan se li aplica una força impulsora. Aquesta separació de ions provocarà un corrent que ha travessat la membrana (permeat, amb baixa concentració de soluts) i, en el cas d'operar en filtració “cross-flow”, un segon corrent amb la fracció d'alimentació que no ha permeat a través de la membrana i que conté els soluts retinguts per a aquesta a alta concentració (rebuig o concentrat). La membrana està feta generalment d'una combinació de polímers sintètics, el tipus i gruix d'aquests proporcionaran a la membrana diferents propietats [5].

Podem classificar les membranes segons la forma d'operació, la seva estructura o la seva configuració.

3.1. Forma d'operació de la membrana

En els processos de filtració per membranes hi ha dos modes d'operació.

Es pot operar per filtració directa o “dead-end” (Figura 3.a) on l'alimentació circula a través de la membrana de forma perpendicular. En aquest mode els soluts retinguts queden acumulats a la paret de la membrana, mentre el permeat es pot recollir per l'altre costat a mesura que es retè la dissolució. D'altra banda també es pot operar en filtració tangencial o “cross-flow” (Figura 3.b), on l'alimentació circula tangencialment a la membrana donant 2 corrents com s'ha explicat al paràgraf anterior: la fracció de la dissolució que permea a través de la membrana (permeat), que presenta baixa concentració d'aquells soluts retinguts per la membrana, i la fracció que no permea (que presenta altes concentracions d'aquells soluts rebutjats per la membrana i per això rep el nom de concentrat o rebuig). El mètode de “cross-flow” és un mètode que ofereix un corrent més lliure de soluts tot i que els costos energètics també siguin més alts [6] [7].

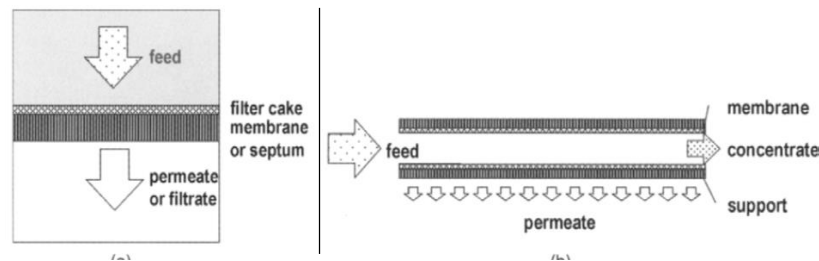


Figura 3. (a) Filtració directa o "dead-end". (b) Filtració tangencial o "cross-flow". [6]

3.2. Tipus de membranes

Encara que hi ha diferents maneres de classificar les membranes es poden diferenciar (Figura 4) [8]:

- Segons el material:
 - Membranes polimèriques: Són aquelles creades únicament a partir de materials polimèrics. Poden ser poroses o denses i s'usen en processos de MF, UF, NF i OI. Degut a la seva elevada eficàcia de separació s'usen en principalment en processos de tractament d'aigües contaminades.
 - Membranes ceràmiques: Generalment són fetes d'òxid de d'alumini, titani o silici. Són membranes poroses i s'utilitzen en microfiltració i ultrafiltració en casos que es necessari resistència al solvent i estabilitat tèrmica. Degut a aquesta estabilitat s'usen en processos de separació requerits en la indústria alimentària, biotecnològica o farmacèutica.
- Segons la simetria:
 - Membranes isotròpiques: Són aquelles que tenen les mateixes característiques fisicoquímiques en qualsevol punt que es consideri, de manera que operen independentment del sentit de corrent.
 - Membranes anisotròpiques: Consisteix en una membrana formada per diferents polímers (generalment) amb capa densa extremadament fina (la selectivitat de la membrana en la retenció dels diferents ions depèn d'aquesta capa, anomenada capa activa de la membrana) suportada en una més gruixuda i porosa que aporta resistència mecànica a la membrana. El major avantatge que presenten les membranes anisotròpiques és la capacitat de treballar a fluxos més alts, i és per aquest motiu que s'utilitzen en la majoria de processos.

- Segons els porus:
 - Poroses: L'estructura és similar a la d'un filtre convencional, una estructura rígida on hi ha distribuïts diferents porus de forma no uniforme. A diferencia d'un filtre convencional els porus d'una membrana són d'entre 0,01-10µm. Les partícules amb una mida superior a la del porus no passaran a través de la membrana mentre les que siguin més petites sí que passaran. Les partícules que tinguin una mida d'entre el rang dels porus seran parcialment rebutjades ja que podran passar per alguns porus mentre per altres no.
 - No poroses o denses: L'estructura consisteix en un film dens que no presenta porus. El permeat s'aconsegueix transportant-se a través de la membrana per difusió gràcies a una força impulsora com la pressió, la concentració o el gradient de potencial. La separació de les partícules depèn de la difusivitat i solubilitat en el material de la membrana.
- Segons la càrrega
 - Neutres: Són aquelles que el material presenta càrrega neutre.
 - Carregades: Es caracteritzen per presentar càrregues positives o negatives. La separació dels ions monovalents no es tan efectiva com la dels ions divalents o trivalents per l'atracció de la càrrega de la membrana cap a aquests últims. Segons el pH de la dissolució s'activen determinats grups funcionals de la capa activa. Les que presenten una capa activa de poliamida queden carregades positivament (R-NH_3^+) per a pHs més àcids, o negativament per a pHs més bàsics (R-COO^-).

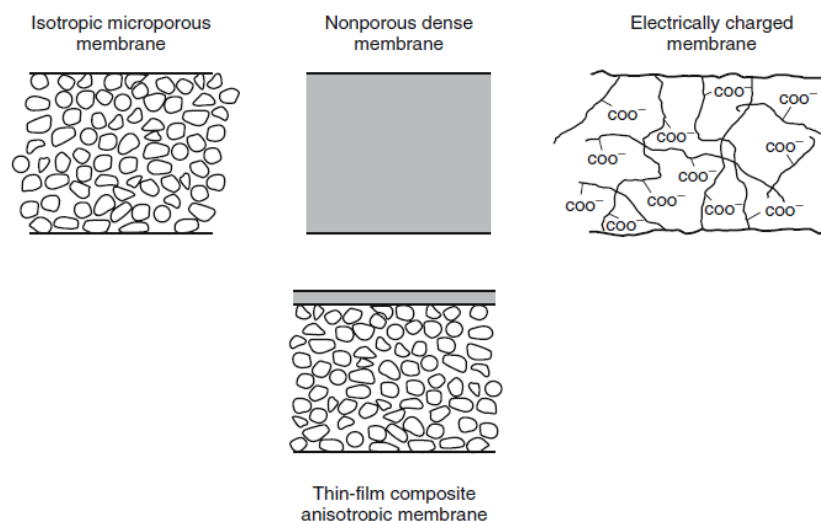


Figura 4. Esquema d'alguns dels diferents tipus de membranes [8].

Aplicació de tecnologies de membranes de nanofiltració per a la recuperació de metalls d'aigües àcides d'indústries hidrometal·lúrgiques.

Segons si són poroses (i la mida de porus si ho són) o denses, es poden classificar en membranes de microfiltració (MF), ultrafiltració (UF), nanofiltració (NF) i osmosi inversa (OI). En les següents imatges es recullen un seguit d'exemples de substàncies que poden permear a través de les membranes segons la mida (Figura 5), i el tipus (Figura 6) [9] [10].

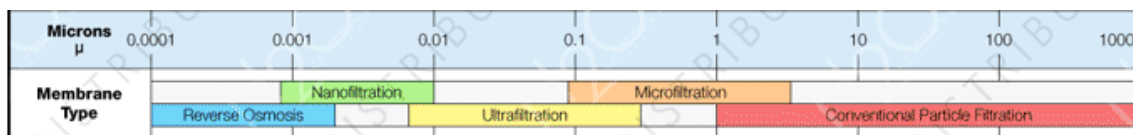


Figura 5. Classificació segons la mida de partícula [10].

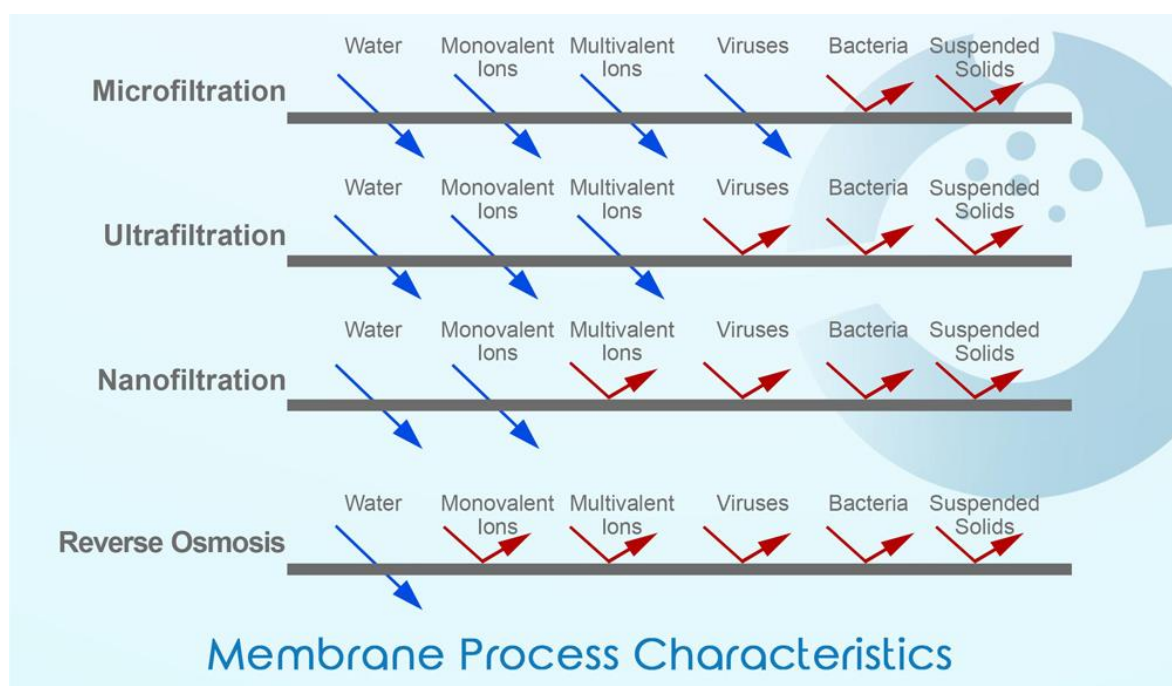


Figura 6. Diferents substàncies rebutjades segons el tipus de membrana [9].

3.3. Configuració de la membrana

S'entén com a mòdul aquella peça que conté la membrana per a que pugui treballar a la pressió d'interès. Les membranes es poden classificar segons la seva configuració en: membrana plana, d'espiral, tubular o de fibra buida. A continuació s'explica la configuració de membrana plana i la espiral, que són les més habituals en el tractament de l'aigua.

- Mòdul de membrana plana (Figura 7): El suport de les membranes pot ser rectangular, de disc o el·líptic. Entre el suport i la membrana hi ha un espai del mòdul destinat als espaiadors (també coneguts pel seu nom anglès "spacers"), encarregats d'augmentar la

transferència de massa en la superfície de la membrana. Aquest tipus de mòduls s'utilitzen per a aplicacions de petita o mitjana escala [11] [12].

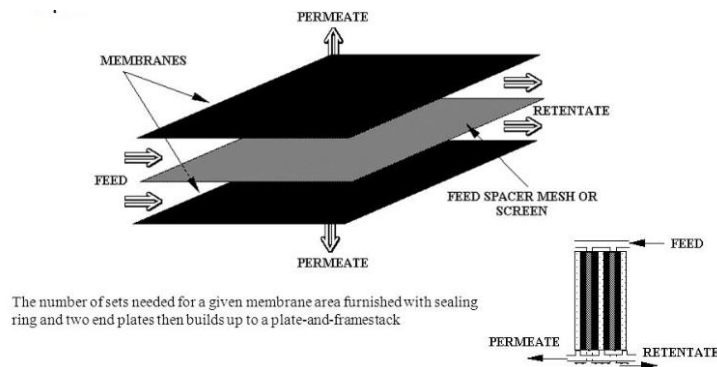


Figura 7. Esquema d'un mòdul de membrana plana [11].

- Mòdul de membrana en espiral (Figura 8): És la configuració més utilitzada en la indústria. En aquesta configuració varies membranes són enrotllades en forma d'espiral. Entre elles s'hi col·loquen els "spacers" disposats amb el mateix objectiu que en mòdul de membrana plana. El corrent d'entrada circula de forma axial a la membrana, paral·lel al canal de permeat, aquest últim s'anirà omplint gràcies al flux radial que permea cap a l'interior del mòdul [13] [12].

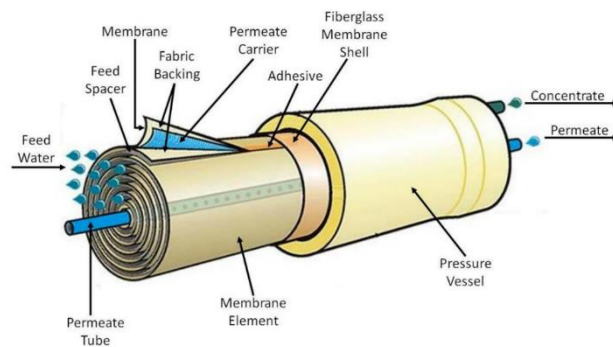


Figura 8. Esquema d'un mòdul de membrana enrotllada en espiral [13].

4. Nanofiltració

4.1. Introducció a la nanofiltració

La NF, definida per molts com a terme mig entre l'UF i l'OI, és molt semblant a l'OI amb la diferència que rebutja, només parcialment els ions petits monovalents (com el Na^+ o el Cl^-) però sí quasi completament els ions multivalents (com el Ca^{2+} o el SO_4^{2-}), depenent de la concentració de les altres espècies presents a la dissolució. Aquest fet permet que es pugui utilitzar en comptes de l'OI per a determinats tipus d'usos, i d'aquesta manera reduir costos [14].

Que la NF estigui classificada com un intermedi entre UF i l'OI té varis motius. Entre ells els mecanismes de separació dels soluts. Alguns models sobre el transport de soluts a través de membranes de NF consideren la membrana de NF porosa i que el transport de soluts té lloc a través dels porus, de manera que els soluts amb mida inferior a la mida de porus la travessen mentre que els soluts amb mida superior a la mida de porus queden retinguts, tal com ocorre amb les membranes d'UF. Per contra, altres models consideren la membrana de NF densa i que el transport d'ions a través seu té lloc per difusió, tal com succeeix amb les membranes d'OI [14].

Altrament els fenòmens de transport que expliquen el % de rebuig i el comportament, entre d'altres, tenen en compte el factor que la membrana estigui carregada elèctricament. Els fenòmens de transport que expliquen aquest comportament són l'exclusió de Donnan, l'exclusió dielèctrica, l'efecte de la doble capa elèctrica i la concentració per polarització [14].

Les equacions bàsiques que descriuen el comportament d'una membrana en la filtració d'una aigua són: el balanç de masses, segons el qual tota l'aigua d'alimentació entrada al mòdul surt amb el permeat i el concentrat (Eq. 4.1), i el rebuig, que indica el percentatge d'un ió que ha estat rebutjat per la membrana i per tant ha sortit per el concentrat o rebuig (Eq. 4.2). Aquest últim actua de KPI "*key performance indicator*", i indica si la membrana treballa de manera correcte o ha patit alguna fractura [14].

$$Q_f = Q_p + Q_c \quad (\text{Eq. 4.1})$$

$$R = \frac{c_f - c_p}{c_f} \cdot 100 = \left(1 - \frac{c_p}{c_f}\right) \cdot 100 \quad (\text{Eq. 4.2})$$

4.2. Mecanismes de transport

Segons el tipus de membrana, porosa o densa, s'usen dos models diferents que descriuen el seu comportament: el model “*porus-flux*” i el model dissolució-difusió. L'usat en aquest projecte es basa en el segon.

El model de “*porus-flux*” s'usa per descriure el transport a través de membranes poroses sota l'efecte d'un gradient de pressió, i s'utilitza per tant per a membranes de MF i UF. Segons aquest model una partícula travessarà la membrana quan la seva mida sigui més petita que la mida dels porus de la membrana. En cas contrari, la partícula no passarà a través de la membrana. La llei de Darcy (Eq. 4.3) descriu aquest model de transport [14].

$$J_i = K' c_i \frac{dp}{dx} \quad (\text{Eq. 4.3})$$

On:

- $J_i \rightarrow$ Flux de l'espècie “i” [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$]
- $K' \rightarrow$ Constant que reflexa la naturalesa del medi [$\text{m}^3\cdot\text{s}\cdot\text{kg}^{-1}$]
- $c_i \rightarrow$ Concentració de l'espècie “i” [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]
- $\frac{dp}{dx} \rightarrow$ Gradient de pressió en el medi del porus [$\text{Pa}\cdot\text{m}^{-1}$]

El model de dissolució-difusió s'usa per descriure el transport de soluts a través de membranes d'OI, ja que aquestes són denses, i també s'usa per les de NF. La difusió és la base d'aquest model, segons el qual les partícules travessen la membrana per difusió sota l'efecte d'un gradient de concentració, i els soluts difonen del costat més concentrat al menys concentrat. El comportament de cada solut dependrà del seu coeficient de difusió. En aquest cas, es considera que les membranes no presenten porus fixos, sinó que la membrana disposa d'un volum lliure que queda quan la cadena polimèrica que forma la membrana es mou. La llei de Fick (Eq. 4.4) descriu aquest model [14].

$$J_i = -D_i \frac{dc_i}{dx} \quad (\text{Eq. 4.4})$$

On:

- $J_i \rightarrow$ Flux de l'espècie “i” [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$]
- $D_i \rightarrow$ Coeficient de difusió del component “i” [$\text{m}^2\cdot\text{s}$]
- $\frac{dc_i}{dx} \rightarrow$ gradient de concentració de l'espècie “i” [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{m}^{-1}$]

El signe negatiu és perquè la direcció del flux és contrària al gradient de concentració.

A la Figura 9 es mostra una representació esquemàtica del model “*porus-flux*” (esquerre) i del model de dissolució-difusió (dreta) [14].

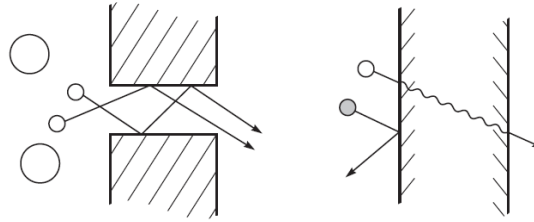


Figura 9. Representació esquemàtica dels mecanismes de transport descrits [14].

4.3. Fenòmens de transport

4.3.1. Exclusió de Donnan

El fenomen d'exclusió de Donnan té lloc gràcies a la interacció entre les càrregues dels ions i la càrrega de la membrana. Depenent del pH les membranes presenten càrregues positives o negatives, i els ions que es veuran atrets seran els de càrregues oposades a la membrana (contra-ions), mentre els de la mateixa càrrega (co-ions) seran rebutjats. És a dir, en cas que la membrana estigui carregada positivament els anions permearan i els cations no ho faran. No obstant els ions han de permear de manera que el balanç de càrregues quedi neutralitzat, és a dir, ha d'haver-hi la mateixa quantitat de càrregues positives i negatives que travessin la membrana [8].

A la Figura 10 es pot observar un esquema de l'exclusió de Donnan per a una membrana catiónica, és a dir una membrana que permet el pas dels cations. S'hi veu com els co-ions (Cl^-) es veuen quasi totalment rebutjats, però per l'efecte del principi d'electroneutralitat alguns poden travessar-la. D'altra banda els contra-ions (Na^+) es veuen afavorits a permear per l'atracció entre càrregues oposades [8].

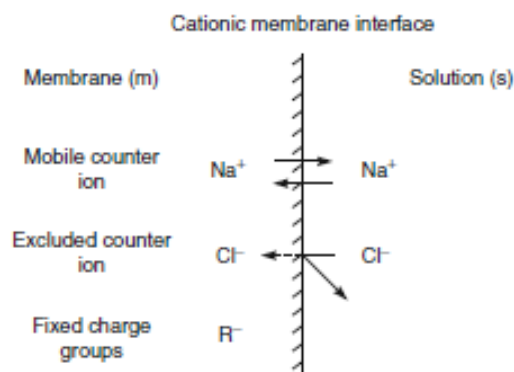


Figura 10. Representació esquemàtica de l'exclusió de Donnan [8].

4.3.2. Exclusió dielèctrica

L'exclusió dielèctrica és un fenomen causat per la diferència de la constant dielèctrica entre la dissolució i la matriu polimèrica de la membrana. Les interaccions electrostàtiques entre els ions i les càrregues de la membrana provoquen que les constants dels dos medis s'igualin fins que els ions acaben essent rebutjats degut a aquesta interacció. Aquest fet causa un mecanisme de rebuig addicional per a cada ió, que és proporcional a la càrrega de l'ió al quadrat, independentment del seu signe. Un efecte secundari es deu a la variació de les propietats dielèctriques del solvent dins dels porus de la membrana, respecte als valors de la dissolució que estan causats per una alteració de la estructura del solvent quan queda atrapat en un porus petit i estret [8].

Degut a aquest fenomen i a l'exclusió de Donnan els ions multivalents son altament rebutjats en comparació amb els monovalents [8].

4.3.3. Doble capa elèctrica

L'efecte creat per la doble capa elèctrica (DCE) es basa en la interacció entre un solut, la membrana i una dissolució electrolítica. Aquesta capa, de gruix variable, es pot mesurar a partir de l'Eq 4.5.

$$\lambda_D = \frac{K}{\sqrt{I_s}} = \frac{K}{\sqrt{\frac{\sum C_i z_i^2}{2}}} \quad (\text{Eq. 4.5})$$

On:

- $\lambda_D \rightarrow$ longitud de Debye o gruix de la doble capa elèctrica [m]
- $K \rightarrow$ constant de Debye-Hückle. $2,15 \cdot 10^{-10}$ [mol^{-1/2}]
- $I_s \rightarrow$ Força iònica [mol/m³]
- $C_i \rightarrow$ concentració del ió i la sal dominant [mol/m³]
- $z_i \rightarrow$ càrrega del ió i la sal dominant

Com es pot observar en la fórmula, el gruix de la doble capa elèctrica és inversament proporcional a la força iònica. Quan augmenta la força iònica, el gruix de la capa disminueix, i a la vegada també ho fa el rebuig. Si la doble capa és més estreta, l'espai acumulat pels contra-ions serà més reduït, deixant un espai més lliure de càrrega per on podran circular els ions [15]. A la Figura 11 queda esquematitzat l'efecte.

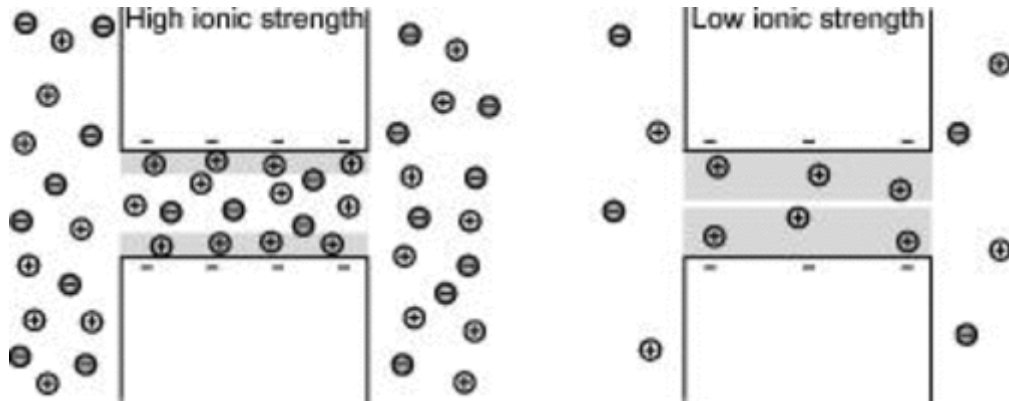


Figura 11. Efecte de la doble capa elèctrica [15].

4.3.4. Concentració per polarització

La concentració per polarització és el procés d'acumulació dels soluts a la capa límit de la membrana, amb una concentració més elevada que a la pròpia dissolució. Els soluts són portats a la capa límit per convecció i moguts en direcció contrària per difusió degut al gradient de concentració entre la capa límit i el centre del corrent. Aquest fenomen es forma normalment des de l'inici de la filtració i provoca una reducció del flux com a conseqüència d'un augment de la pressió osmòtica. Aquest fet es pot disminuir augmentant la turbulència a dins del mòdul de membrana mitjançant l'ús de "spacers" o treballant a cabals alts d'alimentació [12].

A la Figura 12 s'observa una representació esquemàtica d'aquest fenomen, on es pot veure com els soluts s'acumulen a la capa de concentració per polarització. També es pot veure com hi ha unes línies afegides per representar el flux convectiu ("convective flow") en direcció a la membrana, i la difusió ("back diffusion") causada per aquest gradient de concentració [12] [16].

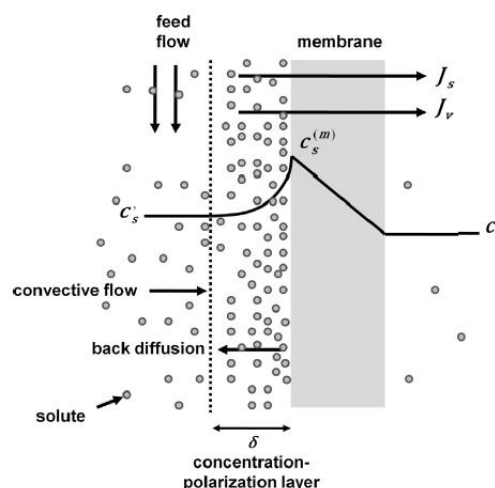


Figura 12. Representació esquemàtica del fenomen de concentració per polarització [16].

4.4. “Solution-diffusion-film-model” (SDFM)

L'ús d'un model que permeti predir el càlcul del rebuig dels ions de solucions utilitzant membranes de NF és molt important per a l'optimització i el posterior escalat d'una planta de tractament d'aigües. Per poder predir i definir l'equilibri i els fenòmens de transport dels ions s'usa el “*Solution-diffusion-film-model*” (SDFM). Aquest model ha estat desenvolupat i validat per Yaroshchuk et al. [16]. Les equacions bàsiques a partir de les que es va desenvolupar el model són les següents:

Concentració per polarització

$$j_i = -P_i^\delta \cdot \left(\frac{dc_i'}{dx'} + z_i \cdot c_i' \cdot \frac{d\varphi'}{dx'} \right) + J_v \cdot c_i' \quad (\text{Eq. 4.6})$$

Membrana:

$$j_i = -P_i \cdot \left(\frac{dc_i}{dx} + z_i \cdot c_i \cdot \frac{d\varphi}{dx} \right) \quad (\text{Eq. 4.7})$$

On j_i és el flux del component i , x' és la posició dimensional en la capa de concentració per polarització, P_i^δ és la permeabilitat de l'ió i en aquesta capa, c_i' és la concentració del component i en la capa prèvia a la creada per la concentració per polarització, z_i és la valència de la càrrega del component i , φ' és el coeficient de potencial electrostàtic i J_v és el flux trans-membrana del solvent a través de la membrana. A l'Eq. 4.7 els paràmetres que queden per definir són, P_i , que és la permeabilitat de la membrana, c_i la concentració del component i , x la posició de l'ió i i φ que representa el coeficient de potencial electrostàtic.

L'equació bàsica de la capa de concentració per polarització (Eq. 4.6) assumeix que els ions són transportats des de la dissolució fins a la membrana per difusió, migració elèctrica i convecció. En canvi, a la membrana no té lloc el transport convectiu, ja que les membranes de NF no presenten porus.

El SDFM pot ser utilitzat tant per a ions dominants, aquells cations i anions que són majoritaris, com per a ions traça, que són aquells que es troben a més baixes concentracions. La finalitat de fer servir aquest model és determinar les permeabilitats de la membrana als ions. Aquest paràmetre depèn de les propietats de la membrana i de l'ió, i es defineix com la facilitat que té un ió a ser transportat a través de la membrana.

Així doncs podem definir el SDFM mitjançant els següents passos:

Seguint la nomenclatura per a les concentracions de la Figura 12 c_s' i c_s'' ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$), essent la primera la concentració en el corrent de l'alimentació i la segona la concentració en el permeat, podem definir el rebuig observable per a un compost dominant (R_s^{obs}) com:

$$R_s^{obs} = 1 - \frac{c_s''}{c_s'} = \frac{\frac{J_v}{P_s} \exp(-\frac{J_v}{P_s^{(\delta)}})}{1 + \frac{J_v}{P_s} \exp(-\frac{J_v}{P_s^{(\delta)}})} \quad (\text{Eq. 4.8})$$

D'aquí definim P_s i $P_s^{(\delta)}$ ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) com la permeabilitat de la membrana i de la capa de concentració per polarització al compost dominant, respectivament, i el flux de dissolvent trans-membrana J_v ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$).

A partir de la permeabilitat de la membrana al compost dominant (P_s) i el flux (J_v) calculats prèviament podem trobar el rebuig intrínsec de les sals dominants (R_s^{int}) i la concentració del compost dominant a la superfície de la membrana ($c_s^{(m)}$ ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$)) amb l'ajut de l'Eq. 4.9.

$$R_s^{int} = 1 - \frac{c_s''}{c_s^{(m)}} = \frac{\frac{J_v}{P_s}}{1 + \frac{J_v}{P_s}} \quad (\text{Eq. 4.9})$$

La concentració dels ions traça a la superfície de la membrana ($c_t^{(m)}$ ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$)) i el rebuig intrínsec (R_t^{int}) d'aquests també són calculats utilitzant l'Eq. 4.10 i l'Eq. 4.11 tenint en compte la correcció degut a la concentració per polarització. Els paràmetres que s'utilitzaran seran el gruix de la capa de concentració per polarització (δ (m)) i els valors del coeficient de difusió dels diferents ions ($D_{\pm}^{(\delta)}$ ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$)).

$$\frac{c_t^{(m)}}{c_t'} = \exp(Pe_t) [1 + R_s^{obs} (\exp(Pe_s) - 1)]^{b^{(\delta)}} \cdot \{1 - (1 - R_t^{obs}) \int_{\exp(-Pe_t)}^1 \frac{dy}{[1 + R_s^{obs} (y^{\alpha} - 1)]^{b^{(\delta)}}}\} \quad (\text{Eq. 4.10})$$

$$R_t^{int} = 1 - \frac{c_t''}{c_t^{(m)}} \quad (\text{Eq. 4.11})$$

En aquesta equació apareixen nous paràmetres que s'hauran de calcular. Sabent la concentració de l'ió traça a l'alimentació (c_t' ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$)) i al permeat (c_t'' ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$)), i que y és simplement una variable d'integració, es pot trobar el rebuig observable d'aquest ió amb l'Eq. 4.12.

$$R_s^{obs} = 1 - \frac{c_t''}{c_t'} \quad (\text{Eq. 4.12})$$

El gruix de la capa de concentració per polarització (δ (m)) es calcularà amb l'Eq. 4.13.

$$\delta = \frac{D_s^{(\delta)}}{P_s^{(\delta)}} \quad (\text{Eq. 4.13})$$

On $D_s^{(\delta)}$ [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$] és el coeficient de difusió del compost dominant. Aquest es troba a partir de l'Eq. 4.14.

$$D_s^{(\delta)} = \frac{(Z_+ - Z_-)D_+^{(\delta)}D_-^{(\delta)}}{Z_+D_+^{(\delta)} - Z_-D_-^{(\delta)}} \quad (\text{Eq. 4.14})$$

En aquesta equació apareixen dos paràmetres nou, Z_+ i Z_- , que són la càrrega del catió (Z_+) i de l'anó (Z_-) que s'estigui estudiant. Altres paràmetres que han aparegut a l'Eq. 4.10 són els números de Péclet (Pe_s i Pe_t), que es calculen amb les Eq. 4.15 i 4.16.

$$Pe_s = \frac{J_v \cdot \delta}{D_s^{(\delta)}} \quad (\text{Eq. 4.15})$$

$$Pe_t = \frac{J_v \cdot \delta}{D_t^{(\delta)}} \quad (\text{Eq. 4.16})$$

On $D_t^{(\delta)}$ ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) és el coeficient de difusió de l'ió traça. Altrament $b^{(\delta)}$ es troba amb l'Eq 4.17.

$$b^{(\delta)} = \frac{Z_t(D_+^{(\delta)} - D_-^{(\delta)})}{Z_+D_+^{(\delta)} - Z_-D_-^{(\delta)}} \quad (\text{Eq. 4.17})$$

On Z_t és la càrrega del ió traça en qüestió. L'últim paràmetre que ha aparegut a l'Eq. 4.10 que no ha estat definit encara és α , que el podem trobar amb l'ajut de l'eq. 4.18.

$$\alpha = \frac{D_t^{(\delta)}}{D_s^{(\delta)}} \quad (\text{Eq. 4.18})$$

En la capa de concentració per polarització hi ha gradients de concentració de les sals dominants. Degut als diferents valors dels coeficients de difusió dels ions dominants, els gradients de concentració provoquen l'aparició de camps elèctrics, que actuen en els ions traça fent d'acoblament elèctric de la seva concentració per polarització a la del compost dominant.

Mitjançant el SDFM, el pas trans-membrana recíproc intrínsec del ió traça (f_t Eq 4.20), pot ser representat com funció del pas trans-membrana recíproc intrínsec del ió dominant (f_s Eq 4.21), tal i com es descriu en l'Eq 4.19.

$$f_t = (f_s)^b + K \left(\frac{(f_s) - (f_s)^b}{1 - b} \right) \quad (\text{Eq. 4.19})$$

$$f_t = \frac{c_t^{(m)}}{c_t''} = \frac{1}{1 - R_t^{int}} \quad (\text{Eq. 4.20})$$

$$f_s = \frac{c_s^{(m)}}{c_s''} = \frac{1}{1 - R_s^{int}} \quad (\text{Eq. 4.21})$$

De l'eq 5.16 s'observen dos paràmetres nous, K (Eq 4.22) i b (Eq. 4.23).

$$K = \frac{P_s}{P_t} \quad (\text{Eq. 4.22})$$

$$b = \frac{Z_t(P_+ - P_-)}{Z_+P_+ - Z_-P_-} \quad (\text{Eq. 4.23})$$

On P_t [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$] és la permeabilitat de la traça i P_{\pm} [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$] (Eq 4.24) les permeabilitats de l'anió i catió dominants.

$$P_{\pm} = \frac{P_s}{1 - \left(\frac{Z_{\pm}}{Z_t} \right) b} \quad (\text{Eq. 4.24})$$

4.5. Factors a tenir en compte en la nanofiltració

Per a aigües amb un alt contingut de sulfats, metalls pesants i a pHs àcids com les d'objecte d'estudi en aquest TFG s'han de tenir en compte diferents factors de les membranes tals com el punt isoelèctric.

4.5.1. Punt isoelèctric

Les membranes de NF presenten una càrrega positiva o negativa degut a la dissociació del grups ionitzables de la matriu polimèrica de la membrana. El punt en què la membrana presenta una càrrega neta de zero, es denomina punt isoelèctric (PI). Aquesta càrrega esdevé negativa si el pH està per sobre del PI mentre per a pHs més baixos la càrrega és positiva [17].

Moltes de les membranes comercials han estat estudiades en diverses condicions per tal de determinar el PI. La Taula 1 recull el PI de distintes membranes amb distintes condicions. Es pot veure que el PI pot

variar per a cada membrana i per cada electròlit, així que estudiar les diferents espècies de la dissolució a diferents condicions és el que permetrà entendre el comportament de les membranes de NF [17].

Taula 1. Recull de punts isoelèctrics de diferents membranes a diferents condicions [17].

Authors	Membrane	pH range	Solution	IEP
Childress and Elimelech [20]	NF 70	2–9	0.01 M NaCl	4
			0.01 M NaCl + 0.001 M CaCl ₂	3–3.5
			0.01 M NaCl + 0.001 M Na ₂ SO ₄	4
			0.01 M NaCl + 0.001 M MgSO ₄	–
	TFCS	2–9	0.01 M NaCl	3
			0.01 M NaCl + 0.001 M CaCl ₂	3.5
			0.01 M NaCl + 0.001 M Na ₂ SO ₄	3
			0.01 M NaCl + 0.001 M MgSO ₄	3
Hagmeyer and Gimbel [21]	Desal 5 DK	3–11	0.002 M KCl	4
	NTR-729	3–11	0.002 M KCl	4
Childress and Elimelech [16]	NF 55	3–9	0.01 M NaCl	3.2
			0.01 M NaCl + 2 mg L ⁻¹ humic acids	no IEP
			0.01 M NaCl + 1 mM surfactants	no IEP
Tanninen <i>et al.</i> [22]	NF 270	–	0.001 M KCl	3.3
	Desal 5 DK	–	0.001 M KCl	4.1
	Desal KH	–	0.001 M KCl	4.9
	BTP-NF-1	–	0.001 M KCl	6
	BTP-NF-2	–	0.001 M KCl	5.4
Artug [15]	NF 270	2.5–7	0.001 M NaCl	2.8
			0.001 M CaCl ₂	3.5
	NF 90	2.5–7	0.001 M NaCl	4.3
			0.001 M CaCl ₂	4.3
	NF PES 10	2.5–7	0.001 M NaCl	3.4
			0.001 M CaCl ₂	3.5
	NF 2	2.5–7	0.001 M NaCl	3.2
			0.001 M CaCl ₂	2.9

4.5.2. Efecte del pH

Luo *et al.* [18] va fer un recull de diversos experiments per tal d'estudiar l'efecte del pH en la NF per a diferents membranes. Quants més electròlits hi ha en la solució més difícil és d'explicar el comportament d'aquests. Un dels fets que s'ha observat és que el pH afecta de manera diferent als ions multivalents dels monovalents. Tal i com s'observa a la Figura 13, el rebuig és més alt per als co-ions, és a dir per a pHs àcids (per sota el PI) els metalls es veuen més afectats, i per a pHs més bàsics (per sobre el PI) els anions resulten més rebutjats. D'altra banda, i degut a l'exclusió dielèctrica els ions multivalents es veuen més afectats pel canvi de pH que els monovalents.

El fet que hi hagi co-existència d'ions influeix en el rebuig dels co-ions. Pel principi d'exclusió dielèctrica els multivalents són més rebutjats que els monovalents, ja que aquests últims, al tenir més mobilitat i

Aplicació de tecnologies de membranes de nanofiltració per a la recuperació de metalls d'aigües àcides d'indústries hidrometal·lúrgiques.

menys càrrega, tenen més facilitat per permear i en co-existència disminueix el rebuig respecte a quan es troben en solitari. A la Figura 13 es reflecteix aquest succés.

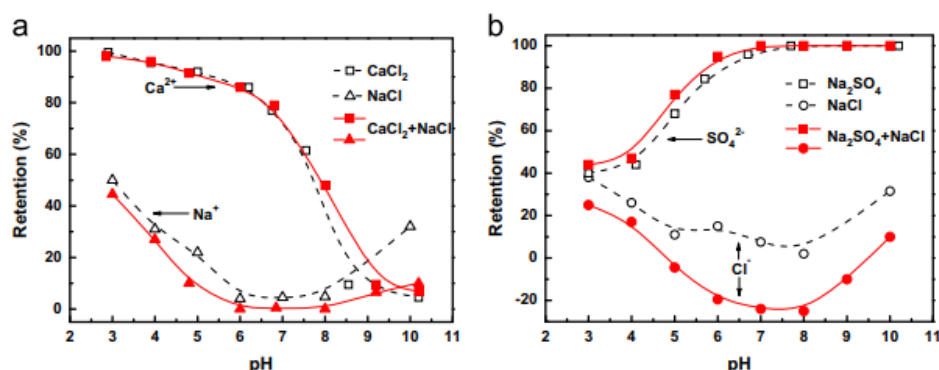


Figura 13. Efecte del pH de diferents ions en solitari (blanc) i en co-existència (vermell). (500 ppm NaCl + 620 ppm CaCl₂; 500 ppm NaCl + 500 ppm Na₂SO₄) [18].

4.5.3. Equilibri SO₄²⁻/HSO₄⁻

Segons el pH de la solució que es vulgui tractar el rebuig de sulfat pot variar. Al tractar-se d'un àcid dipròtic, el H₂SO₄ es troba en equilibri entre diverses espècies.



La primera dissociació és total, mentre que la segona presenta una pK_a=1,98. Això significa que entre pH 1 i 3,5 es poden trobar totes les espècies, excepte l'àcid sulfúric, ja que es tracta d'un àcid fort i la primera dissociació es produeix sense estar en equilibri, presentades en les Eq. 4.25 i 4.26. El valor de pK_a implica que a medis més àcids hi ha menys ió sulfat (SO₄²⁻) i més hidrogensulfat (HSO₄⁻).

López et al.[19] va estudiar el comportament de la membrana polimèrica NF270 per a diferents pHs i va comparar els valors obtinguts amb d'altres reportats a la bibliografia. Per a pHs inferiors a 3 (en què la membrana estudiada es troba carregada positivament en els grups amina), es va observar que el rebuig de sulfat disminuïa a mesura que també ho feia el pH. Això va ser degut a un desplaçament de l'equilibri cap a la formació de l'hidrogensulfat (HSO₄⁻). El fenomen d'exclusió dielèctrica és responsable d'aquesta disminució del rebuig, ja que el transport d'ions monovalents (HSO₄⁻) està menys impedit que el de multivalents (SO₄²⁻). El recull de l'estudi a diferents pHs queda representat a la Figura 14.

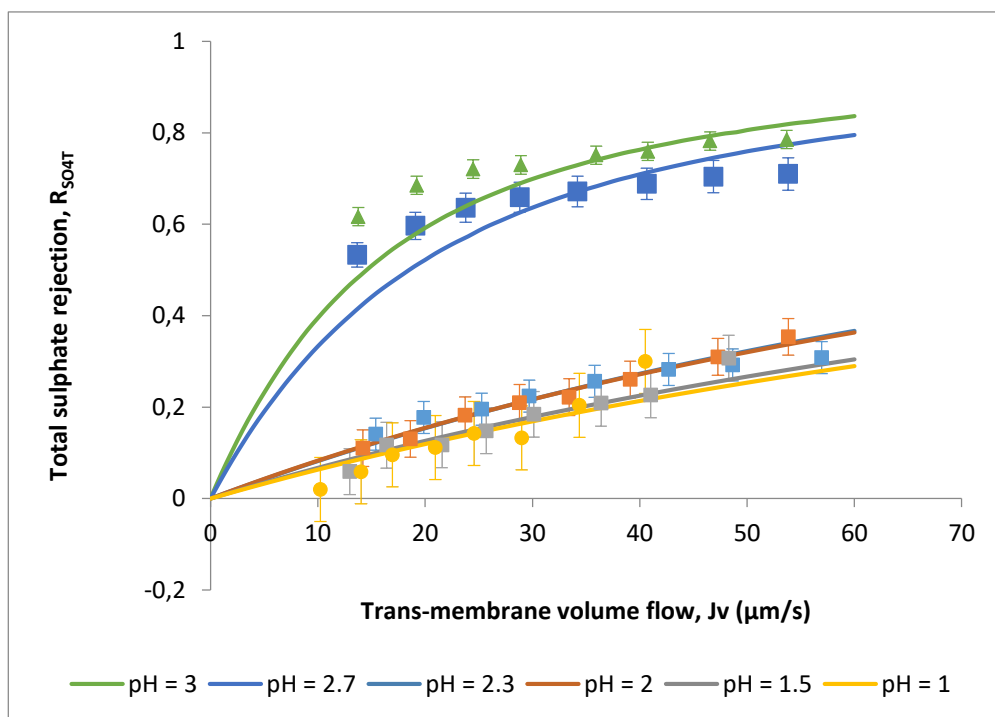


Figura 14. Rebuig de sulfat a diferents pHs en funció del flux J_v [19].

4.5.4. Embrutiment de la membrana

Tant en la NF com en els diferents tipus de membranes, després del seu ús poden quedar brutes o malmeses. Al tractar-se de superfícies poroses alguns soluts poden quedar atrapats en els porus que presenten (Figura 15) provocant una alteració negativa en el flux i així disminuint el rendiment de la membrana [20].

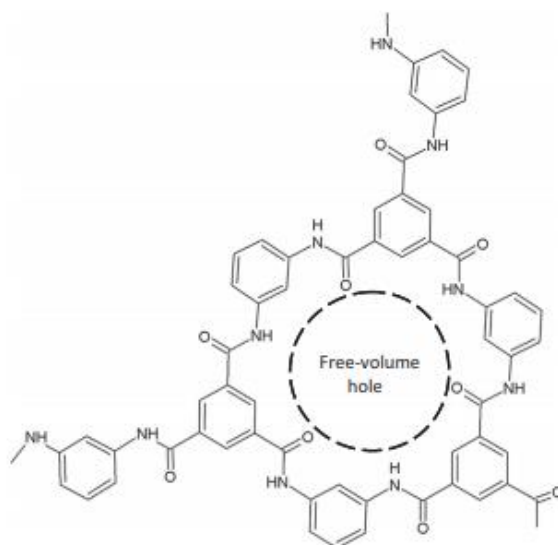


Figura 15. Estructura esquemàtica d'una cadena de poliamida entrecreuada i el volum lliure que es pot obstaculitzar [20].

N'hi ha quatre tipus (Figura 16) , se'n poden generar segons la dissolució que es tracti. En cada un d'aquests tipus l'embrutiment pot ser reversible o irreversible, el primer cas es compleix quan una neteja es capaç de tornar la membrana al seu rendiment original, el segon sorgeix quan els soluts reaccionen amb el material i modifiquen el seu comportament [21].

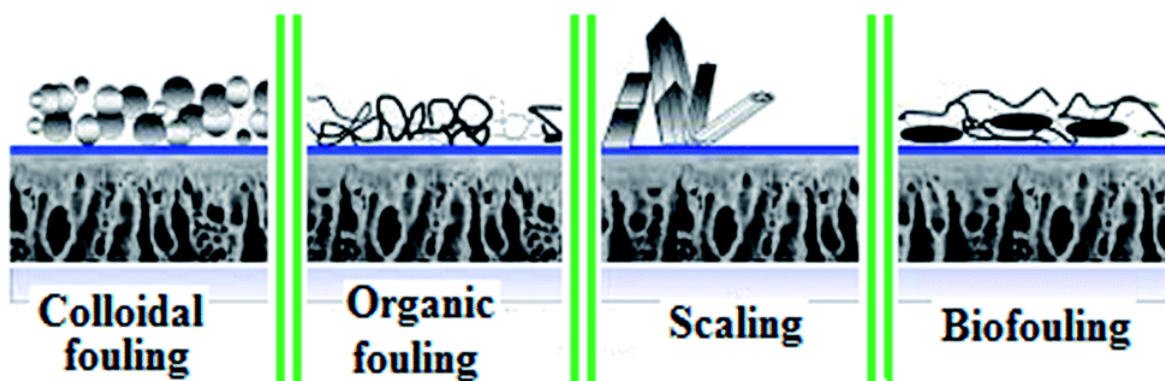


Figura 16. Tipus d'embrutiment segons les partícules que hi hagin en dissolució [21].

L'embrutiment particular o col·loidal es deu a la presència de partícules no biològiques i inorgàniques, com fang. S'acumulen a la superfície ocupant els porus obstaculitzant el pas de l'aigua [22] [23].

L'embrutiment orgànic és causat per aigües que contenen una elevada quantitat de matèria orgànica, com l'aigua de riu, i provoca una disminució important del flux [22] [23].

L'embrutiment inorgànic s'origina per l'acumulació de precipitats, com hidròxids metàl·lics. Aquests precipitats es poden formar en la superfície o en els porus de la membrana i poden ocasionar-se per interaccions entre totes les espècies de la dissolució, o per ésser massa concentrades superant la solubilitat límit del compost. L'efecte de concentració per polarització propicia més a l'embrutiment degut a que augmenta la concentració de soluts en la superfície de la membrana [22] [23].

L'embrutiment biològic es dona per l'existència de microorganismes, com algues o plantes. Formen biofilms a la superfície de la membrana, quan un bacteri s'ajunta a la membrana, es multiplica i produeix una substància polimèrica extracel·lular (biofilm) [22] [23].

Per a combatre aquests fenòmens es necessari netejar la membrana periòdicament. Genèricament, hi ha dues maneres d'efectuar la neteja, mitjançant un rentat físic o un químic [24].

El rentat físic consisteix en circular aigua, preferiblement a contracorrent, és a dir en sentit contrari al flux de l'alimentació per expulsar els precipitats que queden atrapats en els porus [24].

El rentat químic és més eficient al físic, tot i ser més lent i més car. Segons el tipus d'embrutiment que hi ha s'apliquen dissolucions amb pH àcid, per dissoldre i eliminar metalls principalment i dissolucions d'alt pH per a netejar matèria orgànica, partícules col·loïdals o microorganismes biològics [24].

4.6. Aplicació de la nanofiltració a aigües àcides

La tecnologia de membranes de NF s'usa freqüentment en els processos de tractament d'aigües.

A continuació es resumeixen breument un seguit d'articles on apliquen aquest tipus de tecnologia per a tractar aigües àcides, que és l'objecte d'estudi en aquest TFG.

Mutlu et al. [25] van avaluar el potencial de diferents membranes de MF i NF per a recuperar elements del grup de terres rares, determinant-ne el rebuig a diferents pHs i pressions per a cada membrana. De les membranes avaluades, la DK va ser la membrana que va oferir uns valors de rebutjos de terres rares més alts (essent superiors al 90%), mentre la Duracid va presentar uns rebutjos d'entre el 80-90%, per la NP010 i NP030 els resultats van ser força dolents, essent el rebuig inferior al 15%.

Schütte et al. [26] van estudiar una alternativa a l'obtenció de fòsfor a partir de llots de depuradora utilitzant NF per a l'eliminació de metalls pesants. Van comparar diverses membranes (NF270, AS, DL, Duracid) en un rang de pH de 0,5-1,5 i a diferents TMP. Finalment es va determinar que més del 94% dels metalls eren rebutjats a quasi tots els valors de TMP provats mentre el rebuig del fòsfor augmentava quasi linealment del 20 al 70%. Pel que fa al pH, es va comprovar que a pHs més baixos el rebuig de metalls augmentava mentre el de fòsfor disminuïa. Finalment la membrana que donava millors resultats de recuperació de fòsfor va ser l'AS, obtenint un rendiment de recuperació de fòsfor del 84%; quedant per sobre de la Duracid (81%), NF270 (78%) i DL (67%).

Visser et al. [27] van estudiar la viabilitat comercial d'usar membranes de NF per a eliminar sulfats entre d'altres ions. Es van fer experiments per filtració directa (*"dead-end"*) en els que es provaven diferents membranes (NF70, NF90 i CTC1). Per a les dissolucions a pH neutre es van aconseguir uns rebutjos força elevats, mentre a pHs més àcids els rebutjos dequeïen dràsticament. D'entre les membranes provades les que donaven millors resultats van ser la NF70 i NF90, obtenint uns rebutjos de metalls i sulfats superiors al 90% inclús al pH de les aigües provinents de les mines.

Mullett et al. [17] van investigar l'efecte del pH en el comportament de dues membranes de NF (NF270 i TS 80) al tractar aigües àcides sintètiques i de mines. S'observava un rebuig major de cations quan el pH era menor que el PI. Quan el pH era superior, els rebuigs dels metalls disminuïen i els de sulfat augmentaven lleugerament a pHs propers al PI. Quan el pH s'allunyava més del PI va tornar a decaure el rebuig de sulfat a causa de l'equilibri de càrregues. Els rebutjos obtinguts d'aquests per la TS80 van ser superiors al 95% mentre per la NF 270 eren lleugerament inferiors.

Al-Rashdi et al. [28] van estudiar l'efecte del pH i concentració de metalls en el rebuig d'aquests per part de la membrana NF270. Els resultats mostraven que sota un pH inferior al PI, el rebuig augmentava. A un pH de 1,5 el rebuig de Cu, Cd, Mn i Pb va ser de 99%, 99%, 89% i 74% respectivament

amb una concentració de 1 gr/L per a totes les espècies. També es va observar com variava el rebuig quan s'augmentava la concentració a 2gr/L, disminuint des d'un rebuig superior al 90% a un 60% per al Cd, Cu i Mn, i augmentant d'un 7 a un 30% per al Pb. Cal comentar que quan es va estudiar l'efecte de la concentració (100-2000mg/L) el pH de les dissolucions era de 4.

Gherasim et al. [29] van avaluar el comportament de la membrana AFC80 per rebutjar el Pb i Cd de solucions aquoses. Els resultats experimentals van mostrar que el rebuig de plom augmentava lleugerament quan s'incrementava la velocitat del corrent transversal, i que hi havia una lleugera disminució en solucions més concentrades. El rebuig era superior al 98% per a tots els casos, inclús per a dissolucions per sobre i per sota del PI, i en un rang de pressions de 10-50 bars. Després de variar tots aquests paràmetres i observar que influïen de manera molt poc significativa es va arribar a la conclusió que el rebuig era tant efectiu principalment per l'efecte estèric.

Taula 2. Resum dels articles comentats en aquest apartat.

Membrana	Capa activa	PI	Composició dissolució	Condicions d'operació	Rebutjos	Referència
DK	TFC	2,6	pH= 1,5 – 3,5 Elements majoritaris: (Y ³⁺ , Nd ³⁺ , Dy ³⁺ , Er ³⁺ , Eu ³⁺ , Tb ³⁺) 0,15mg/L (Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Fe ³⁺ , Al ³⁺ , Si ⁴⁺ , Na ⁺) 10-6300mg/L	TMP: 12-24 bars	>90%	[25]
Duracid	TFC	4,3	""	TMP: 12 - 24 bars	80-90%	[25]
NP010	PES	3,3	""	TMP: 12 - 24 bars	<15%	[25]
NP010	PES	3,2	""	TMP: 12 - 24 bars	<15%	[25]
NF270	PA	4,5	pH= 1,5 S = 4490 mg/L Fe = 1280 mg/L P = 820 mg/L Ca = 590 mg/L K, Al, Na, Mg \cong 100mg/L	TMP = 15 bars	Metalls: >90% P: 70%	[26]
DL	PA	4	pH= 1,5 ""	TMP = 15 bars	Metalls: >85% P: 70%	[26]

Membrana	Capa activa	PI	Composició dissolució	Condicions d'operació	Rebutjos	Referència
AS	TFC	--	pH= 0,5 ""	TMP = 15 bars	Metalls: >94% P: 45%	[26]
Duracid	TFC	4,3	pH= 0,5 ""	TMP = 15 bars	Metalls: >92% P: 55%	[26]
NF70	--	4	(SO ₄ ²⁻ , Na ⁺ , Ca ²⁺) pH = 7; 10 ⁻³ mol/L	TMP = 5 bars	SO ₄ ²⁻ : 94% Na ⁺ : 88% Ca ²⁺ : 84%	[27]
NF90	--	4	""	TMP = 5 bars	SO ₄ ²⁻ : 93% Na ⁺ : 56% Ca ²⁺ : 93%	[27]
CTC1	--	4,5	""	TMP = 5 bars	SO ₄ ²⁻ : 99% Na ⁺ : 33% Ca ²⁺ : 24%	[27]
NF270	PA	3	(Ca ²⁺ , Cu ²⁺ , Mg ²⁺ , Mn ³⁺ , SO ₄ ²⁻) (480, 410, 770, 440 i 6900) mg/L; pH = 3	TMP = 7 bars	>95%	[17]
TS80	PA	3	""	TMP = 19 bars	>96%	[17]
NF270	PA	3,3 - 4	(Cu ²⁺ , Cd ²⁺ , Mn ²⁺ i Pb ²⁺) 1 gr/L; pH=1,5	TMP: 3 - 5 bars	(99%, 99%, 89% i 74%)	[28]
AFC80	PA i PES	3,6	(Pb ²⁺ i Cd ²⁺)	TMP: 10 - 50 bars	>98%	[29]

PES: Polietersulfona.

PA: Poliamida

TFC: *"Thin Film Composite"* ; es tracta d'una capa de molt poc gruix de la qual el fabricant no revela la composició. Tot i així sol ser un compost de PA o polisulfonamida i PES.

5. Metodologia experimental

En aquest TFG s'utilitzen dos tipus de membranes de NF: una membrana plana (DK) i una membrana enrotllada en espiral (Duracid) per a tractar diferents tipus d'aigües àcides en dues plantes pilot a escala laboratori. En ambdues configuracions s'opera en "cross-flow" i per tant s'obté un corrent que no ha travessat la membrana (anomenat rebuig o concentrat perquè conté els soluts no filtrats a concentració més elevada que a l'alimentació) i un corrent que sí que ha travessat la membrana (anomenat permeat, que presenta concentracions de soluts més baixes que l'alimentació).

5.1. Disseny de la planta

Bona part del muntatge experimental és el mateix per a les dues plantes pilot, a excepció naturalment del mòdul de membrana. Per aquest motiu l'esquema general de les dues plantes pilot és el mateix (Figura 17):

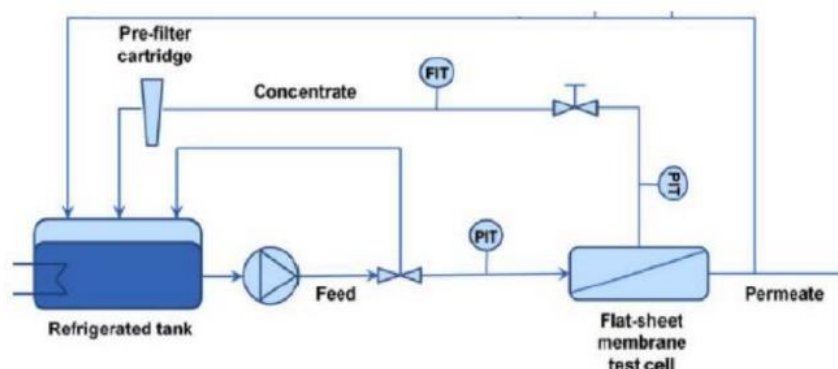


Figura 17. Esquema de les plantes pilot.

La primera part de la planta consta d'un tanc refrigerat (Figura 18 i 19) on s'emmagatzema la dissolució a tractar i d'on s'alimenta la planta per a realitzar els assajos, i on acaben els corrents del procés, concentrat i permeat (en cas que es faci l'experiment en circuit tancat, és a dir, amb recirculació d'aquests dos corrents), o només de concentrat (en cas que es faci l'experiment en circuit obert, és a dir, amb recirculació de concentrat però amb retirada del corrent de permeat). Amb l'ajut d'una bomba (*Hydra Cell G-10*, Figura 20) el corrent surt del tanc per uns tubs i és conduït des de la bomba fins al mòdul de NF per uns tubs d'acer inoxidable.



Figura 18. Tanc 300L. Planta membrana en espiral.



Figura 19. Tanc 30L. Planta de membrana plana.



Figura 20. Bomba Hydra Cell G-10.

Abans d'arribar al mòdul de membrana, la pressió del corrent d'aigua d'alimentació és regulada mitjançant una vàlvula "by-pass" (Figura 21), amb la que es pot augmentar la pressió del circuit.

Una segona vàlvula, aquest cop una vàlvula d'agulla (Figura 22), a la sortida del concentrat, ajuda, juntament amb la primera de tipus "by-pass", a regular la pressió del circuit. Abans que el rebuig hagi estat retornat al tanc, en la planta pilot del mòdul de membrana planta, circula per un filtre de cartutx (Figura 23), aquest s'encarrega de filtrar i retenir alguna impuresa o sòlid que hi hagi a la dissolució i es guardarà a la nevera mentre la planta no estigui en funcionament. En el cas de la planta del mòdul de membrana en espiral el filtre es troba tot just al sortir del tanc, abans que es trobi amb la primera vàlvula.



Figura 21. Vàlvula "by-pass"



Figura 22. Vàlvula d'agulla.



Figura 23. Filtre de cartutx.

Amb l'ajut d'uns manòmetres (Figura 24) a l'entrada i sortida del mòdul de membrana plana es mesura la pressió a la que està sotmès el circuit. Un cabalímetre (Figura 25) situat al conducte del concentrat mesura el cabal d'aquest corrent. Pel circuit de membrana en espiral hi ha uns mesuradors de cabal, conductivitat i pressió a la sortida de cada corrent (Figura 26). A més tots els paràmetres de control esmentats per al mòdul de membrana en espiral queden recollits en un monitor (Figura 27) que mitjançant un sistema de PLC converteix els senyals.

Aplicació de tecnologies de membranes de nanofiltració per a la recuperació de metalls d'aigües àcides d'indústries hidrometal·lúrgiques.



Figura 24. Manòmetres.



Figura 25. Cabalímetre.



Figura 26. Conductímetre i cabalímetre.



Figura 27. Monitor de control.

Quant als mòduls de membrana hi ha diferents aspectes a comentar. El mòdul de membrana en espiral (Figura 28) consisteix en un tub cilíndric capaç de mantenir la membrana (Figura 29) dins a una pressió elevada, amb l'ajut d'una junta tòrica i unes peces metàl·liques. Només és necessari muntar-lo un cop des del seu funcionament.



Figura 28. Mòdul de membrana en espiral.



Figura 29. Membrana enrotllada en espiral.

El mòdul de membrana plana (Figura 30) consisteix en un ortoedre metàl·lic, dos "spacers", dues juntes tòriques i la membrana (Figura 31). Gràcies a una bomba de mà (Figura 32) es pressuritza el mòdul per evitar que la dissolució surti d'aquest.

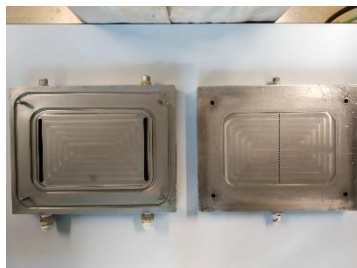


Figura 30. Mòdul de membrana plana obert.



Figura 31. Membrana plana DK.



Figura 32. Mòdul dins el suport (esquerra). Bomba de mà (dreta).

Per últim en les següents figures s'aprecia un aspecte general de la planta de mòdul de membrana plana (Figura 33) i d'espiral (Figura 34).



Figura 33. Planta del mòdul de membrana plana.



Figura 34. Planta del mòdul de membrana en espiral.

5.2. Característiques de les membranes

Com ja s'ha esmentat anteriorment les membranes estudiades són la Duracid, i la DK, que es detallen a continuació.

5.2.1. Duracid

La membrana usada per tractar la dissolució sintètica que simula els valors mitjos de les aigües residuals que es generen durant el procés d'extracció de coure en la mina de Las Cruces és la Duracid NF2540F30, facilitada per SUEZ.

És una membrana polimèrica, en aquest cas en espiral, que es caracteritza per donar la possibilitat de treballar sota condicions molt àcides, fins a pHs del voltant de 0. Presenta el seu PI a 4,3 [25]. Pot operar fins a 70°C, essent la pressió màxima de treball en aquesta temperatura a 4136kPa. Té una capa activa de polisulfonamida que no deixa passar molècules sense càrrega amb mides superiors als 150-200 Daltons. Per a $\text{pHs} < \text{PI}$ el grup funcional que es carrega positivament és el R-NH_3^+ i per a $\text{pHs} > \text{PI}$ el que es carrega negativament és el R-SO_3^- . Les propietats queden recollides en la Taula 3 [25] [30].

Aplicació de tecnologies de membranes de nanofiltració per a la recuperació de metalls d'aigües àcides d'indústries hidrometal·lúrgiques.

Taula 3. Propietats de la membrana Duracid, proporcionades pel distribuïdor [25] [30].

TMP màxima	82 bar (0-25°C) 55 bar (26-50°C) 41 bar (51-70°C)
Material	TFC: Polisulfonamida (Capa activa)
PI	4,3
Rang de pH	0-9
Permeabilitat (L/(m²·h·bar))	1,1-2,1

5.2.2. DK

La membrana usada per a tractar les aigües provinents de la bassa de les mines d'Alzinaçóllar és la DK2540F30, facilitada per Suez.

És una membrana polimèrica, en aquest cas plana, i es caracteritza per donar la possibilitat de treballar sota condicions àcides i bàsiques, fins a un rang d'entre 1 i 10. Presenta el seu PI a 2,6 [25]. Pot operar fins a 50°C, essent la pressió màxima de treball 40 bars. Té una capa activa de poliamida que impedeix el pas de molècules neutres amb mides superiors als 150-300 Daltons. Per a pHs<PI el grup funcional que es carrega positivament és el R-NH₃⁺ i per a pHs>PI el que queda carregat negativament és el R-COO⁻. Les propietats queden recollides en la Taula 4 [25] [31].

Taula 4. Propietats de la membrana DK.

TMP màxima	40 bar (<35°C) 30 bar (>35°C)
Material	TFC: Poliamida (Capa activa)
PI	2,6
Rang de pH	1-10
Permeabilitat (L/(m²·h·bar))	5,5 ± 25%

5.3. Planificació i protocol experimental

Per a entendre millor aquest apartat cal explicar alguns conceptes previs:

- TMP - "*Trans membrane Pressure*"

La pressió transmembrana (TMP) es defineix de la següent manera:

$$TMP = \frac{P_{alimentació} + P_{concentrat}}{2} - P_{permeat} \quad (\text{Eq. 5.1})$$

On:

- $P_{concentrat}$ → Pressió del mòdul en el concentrat [bar]
- $P_{alimentació}$ → Pressió del mòdul en la alimentació [bar]
- $P_{permeat}$ → Pressió del mòdul en el permeat [bar]

- FC - Factor de concentració

El factor de concentració indica quant s'ha concentrat un element respecte la dissolució inicial.

$$FC = \frac{C_r}{C_o} \quad (\text{Eq. 5.2})$$

On:

- C_o → Concentració inicial d'un element "x" de l'alimentació [ppm]
- C_r → Concentració final d'un element "x" en el rebuig [ppm]

- Percentatge de recuperació de permeat (%)

És el percentatge de volum de permeat retirat del sistema respecte el volum inicial de l'alimentació.

$$\% \text{ rec} = \frac{V_e}{V_o} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 5.3})$$

On:

- V_e → Volum de permeat extret [L]
- V_o → Volum de dissolució inicial [L]

- vcf - velocitat de "cross flow"

Està associat a la velocitat del corrent transversal que circula per la membrana.

$$vcf = \frac{Q}{w \cdot t} \quad (\text{Eq. 5.4})$$

On:

- $Q \rightarrow$ cabal volumètric [m^3/s]
- $w \rightarrow$ amplada del mòdul [m]; 3,75 polzades.
- $t \rightarrow$ alçada dels dos separadors ("spacers") i la membrana [m]; 0,034 polzades.

En ambdós casos els dos tipus d'experiments realitzats van ser els mateixos. El primer tipus va consistir en estudiar l'efecte de la pressió en el rebuig recirculant el permeat i el rebuig. El segon tipus es va fer en circuit obert. En aquest cas, una vegada trobada la TMP òptima de treball a partir del primer tipus d'experiment, es va realitzar l'experiment a aquesta pressió sense recircular el permeat. El motiu d'aquesta manera d'operar era que es pretenia concentrar els metalls en l'aigua d'alimentació i així observar la variació del FC i el rebuig segons el volum de permeat extret.

Tot i que els experiments realitzats van ser del mateix tipus per a cada membrana, el protocol experimental i el muntatge de cada mòdul de membrana va ser lleugerament diferent.

5.3.1. Membrana enrotllada en espiral

El muntatge i preparació del mòdul amb la membrana en espiral només caldrà fer-lo una vegada, sempre i quan la membrana que es vulgui utilitzar sigui la que hi ha dins. Per a col·locar-la dins el mòdul es va posar lubricant per l'exterior de la membrana per a facilitar-ho. Una vegada introduïda la membrana dins el mòdul, es van col·locar els "caps-ends" que serveixen per segellar el mòdul i d'unió entre els tubs d'entrada o sortida de la membrana i els tubs d'acer inoxidable per on circula la dissolució.

Amb el mòdul ja muntat es va pressuritzar la membrana amb aigua durant 2 hores, els primers 90 minuts a una TMP de 35 bars i els últims 30 minuts a 20 bars. Cada 15 minuts es va agafar una mostra del permeat, on es mesurava cabal, pH i conductivitat. Els valors de cada pressurització o neteja s'han comparat entre ells per comprovar que la membrana no ha quedat malmesa.

Per als experiments fets amb el mòdul de membrana en espiral primerament es va haver de preparar la dissolució. En aquest TFG es van tractar aigües sintètiques amb unes concentracions determinades com a objecte d'estudi. A la Taula 5 queden detallades les concentracions de cada solut i els compostos dels que es van partir per preparar la dissolució. Així doncs es va calcular la quantitat de cada compost

a afegir per a obtenir 50L de dissolució. La concentració de sulfat va venir donada segons la quantitat que es va afegir de sals i d'àcid sulfúric, aquest últim per ajustar el pH fins al valor desitjat.

Taula 5. Concentracions inicials de la dissolució sintètica.

Element	Compost afegit	Concentració (ppm)
H ⁺	H ₂ SO ₄	pH = 0,88
Fe(II)	FeSO ₄ ·7H ₂ O	8617,75
Fe(III)	Fe ₂ (SO ₄) ₃	3428,12
As	Na ₂ HAsO ₄	687,52
Ca	CaSO ₄ ·2H ₂ O	242,04
Cu	CuSO ₄ ·5H ₂ O	1285,41
Mn	MnSO ₄ ·H ₂ O	108,62
Na	Na ₂ SO ₄	793,92
Co	CoSO ₄ ·7H ₂ O	142,79
SO ₄	--	42170,43
Zn	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	1017,5
Pb	PbSO ₄	4,85

Una vegada la dissolució va estar preparada i les sals es trobaven perfectament dissoltes, es van abocar els 50L de dissolució preparada dins el tanc d'alimentació i es va pressuritzar la membrana a 35 bars durant 90 minuts seguits i 30 minuts a 20 bars. D'aquesta manera s'aconseguia preparar la membrana amb la dissolució i que aquesta s'hagués distribuït uniformement al llarg del mòdul.

Quan es va completar la pressurització va començar el primer tipus d'experiment. Es va recircular permeat i rebuig amb l'objectiu de veure el rebuig dels ions variant la TMP de 9 a 35 bars, variant-la en salts de 2 bars i a cada pressió es va treure una mostra del permeat per analitzar mitjançant ICP, pH-metre i conductímetre. Addicionalment es va agafar una mostra del tanc al inici i al final del experiment.

El segon tipus d'experiment es va iniciar, de la mateixa manera que el primer, després de la pressurització de la membrana. La pressió escollida per dur a terme els experiments va ser la que millors resultats va proporcionar d'entre les avaluades en el primer tipus d'experiments. Al llarg de l'experiment es van anar prenent mostres de 2,5 L de permeat per a ser analitzat. Per a cada 2,5L de permeat extrets es va agafar una mostra del tanc per analitzar amb els mateixos aparells que en el primer experiment, i així saber l'evolució de la concentració dels ions en el tanc i en el permeat per poder calcular el rebuig i el FC segons els litres extrets. A la Figura 35 s'observa com va variar el color del permeat a mesura que la dissolució es concentrava. Aquesta variació de color indica que el rebuig és probable que disminueixi.



Figura 35. Mostra de permeat extrets en diferents moments de l'experiment sense recircular.

Com s'ha dit, en aquest segon tipus d'experiment no es va recircular el permeat, l'experiment va durar fins que no se'n va poder agafar més. Aquest punt va arribar quan el tub que connectava amb la bomba a més d'agafar dissolució, també agafava aire.

Per últim, al finalitzar cada experiment, va ser necessari netejar la membrana. El protocol que es va seguir constava d'una primera neteja curta (30 min a 10 bar) i una segona neteja llarga (90 min a 35 bar) amb aigua per tal d'eliminar la dissolució que hagués pogut quedar dins el circuit i els precipitats que formats en la membrana. Es van comparar els valors de pH, conductivitat i permeabilitat amb els de la primera pressurització amb aigua. Aquest últim disminueix si hi ha impureses incrustades als porus de la membrana.

Tot i que s'ha seguit aquest protocol, per a la neteja que es va fer després del segon experiment van sorgir alguns inconvenients. En la primera neteja de 30 minuts l'aigua va canviar de color, degut a la presència de ferro en la membrana, fins a tornar-se d'un color marronós. Al treballar amb una dissolució molt més concentrada (per haver retirat quasi 30 litres de permeat) les incrustacions a la membrana van ser majors i a pH 7 es formen precipitats de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, que dificulten la neteja.

És per això que seria convenient per a futurs experiments similars canviar el protocol de neteja establert i realitzar aquesta primera neteja amb aigua a pH 2,5 aproximadament per tal d'arrossegar aquestes incrustacions.

5.3.2. Membrana plana

Aquest protocol és lleugerament diferent al cas descrit anteriorment. El primer que es va fer per muntar el mòdul de membrana plana va ser tallar un tros de 140cm² de membrana per deixar-lo en remull amb aigua Milli-Q durant 24 hores per eliminar els productes de conservació.

Posteriorment es va muntar el mòdul. Primerament es va obrir per col·locar les dues juntes tòriques que eviten qualsevol tipus de fuga de dissolució sempre i quan la pressió que exerceixen les dues peces d'acer massís del mòdul sigui superior a la del circuit. Es van col·locar els "spacers". El de malla gran es va col·locar a la part inferior (i es van tirar unes gotes d'aigua desionitzada per fixar-la amb més facilitat), mentre el de malla petita es col·loca en la part superior (i també s'hi van tirar unes gotes d'aigua amb el mateix objectiu que abans). Com ja s'ha explicat en la introducció la funció dels "spacers" és donar un millor suport a la membrana i provocar un règim turbulent per afavorir el transport dels ions. Continuant amb el procés de muntatge, es va introduir la membrana DK amb la capa activa de cara a la part inferior ja que és per on entra la dissolució del tanc. Per últim es van ajuntar les dues peces metàl·liques i es va col·locar el mòdul en un suport, i mitjançant una bomba de mà es va exercir una pressió sobre el mòdul lleugerament superior als 40 bars.

A diferència del mòdul de membrana en espiral, el de plana es desmuntava quan no es tornés a utilitzar en períodes superiors a 24 hores, per mantenir la membrana en aigua i evitar que es deteriorés.

Una vegada muntat, al igual que en el cas anterior, va ser necessari pressuritzar la membrana amb aigua durant 2 hores. Cada 15 minuts es va agafar una mostra del permeat i es mesurava cabal, pH i conductivitat. Els valors de cada pressurització o neteja es van comparar entre ells per comprovar que la membrana no quedés malmesa.

A diferència de la dissolució usada en la planta de membrana en espiral, amb la membrana plana es van tractar 25L de dissolució original emmagatzemada als bassals de les mines d'Aznalcóllar. Com que les aigües rebudes al laboratori directament de la mina contenen partícules en suspensió, es van haver de filtrar amb paper de filtre per evitar que aquestes partícules poguessin malmetre la membrana i el circuit. Es va agafar una mostra per analitzar la seva composició elemental, conductivitat i pH. A la Taula 6 queden detallades les concentracions inicials dels compostos més concentrats amb interès d'estudi.

Taula 6. Concentració inicial elemental de la dissolució filtrada.

Element	Concentració
H ⁺	pH = 2,6
SO ₄	13411,11ppm
Al	393,05ppm
Fe	90,63ppm
As	160,27ppb
Ca	500,40ppm
Cu	26,30ppm
Mn	206,97ppm
Na	74,70ppm
Zn	887,90ppm
Se	14,85ppm
Terres Rares	1208,11ppb

Com que la concentració de terres rares era baixa (<100ppb) per a tots els elements (a excepció del ceri, lantani i neodimi), es va decidir agrupar-los i estudiar l'efecte de tots tres junts i tractar-los com un sol grup, terres rares.

Una vegada filtrats els 25 L de la dissolució, és a dir sense partícules en suspensió, es van abocar al tanc d'alimentació i es va seguir el mateix protocol que en el cas anterior per a pressuritzar la membrana. Ara bé, es va ajustar el cabal volumètric per a que la vcf fos de 1m/s. Mitjançant l'Eq. 5.4 es va trobar el cabal (5L/min).

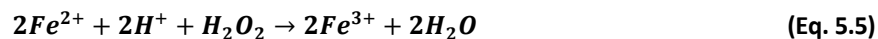
Tot seguit es va iniciar el primer o segon tipus d'experiment, seguint la mateixa estructura que en el mòdul de membrana en espiral però amb algunes modificacions.

La vcf en els dos tipus d'experiment es va fixar a 0,7 m/s, equivalent a un cabal de 3,46 L/min. Independentment de la pressió, el cabal es va mantenir constant.

En el primer tipus, es va variar de diferent manera la TMP, començant a una TMP de 9 bars i seguint un increment positiu de 2 bars fins arribar als 21. A partir d'aquest valor es va variar en salts de 4 fins a arribar als 33 bars. El motiu de que s'incrementés el salt era perquè a partir de 20 bars els rebutjos no van variar de forma tan significativa a l'augmentar la pressió.

El primer tipus d'experiment es va repetir fins a 6 vegades amb diferents variacions en l'aigua contaminada. Els 3 primers assajos es van realitzar per a pH 2,1, 2,6 i 3,1 (apujant i baixant el pH amb NaOH i àcid sulfúric respectivament), estudiant l'evolució del rebuig a diferents pressions. A pH 3,1 s'observà que l'addició de NaOH va enfosquir la dissolució. En aquest cas, per evitar precipitats en l'alimentació, es va tornar a filtrar la dissolució abans de començar el següent l'experiment.

Les 3 repeticions restants es van efectuar després de precipitar el ferro, es va precipitar amb l'objectiu d'estudiar el rebuig per a la dissolució amb poca concentració d'aquest metall. El motiu de precipitar-lo rau en que a pHs entre 3 i 4 el Fe precipita i provoca un embrutiment en la membrana que causa una disminució de flux, si n'hi hagués molt poca concentració aquest efecte es veuria pal·liat. A més es contempla que després del tractament mitjançant NF el corrent de concentrat de metalls segueixi una etapa d'electrodeposició en la que es recuperen els metalls, quan no hi ha Fe aquest procés pot ser més controlat (les etapes posteriors al tractament de les aigües amb NF no s'estudien en aquest TFG però és important tenir-les en compte). Després d'avaluar la quantitat de Fe^{2+} amb una valoració redox mesurada per un valorador automàtic (Figura 40), es va observar que la quantitat de Fe^{2+} era nul·la (el ferro total era Fe(III)). Tot i així es va afegir peròxid d'hidrogen per a augmentar l'estat d'oxidació del possible Fe^{2+} que quedés en dissolució de 2 a 3 (Eq. 5.5).



Sabent la concentració de ferro total i els litres de dissolució es va calcular la quantitat de peròxid a afegir si tot el ferro existent s'hagués trobat en estat d'oxidació 2 i es va afegir tot ja que tampoc va suposar afegir-ne molta quantitat. Mitjançant sosa (NaOH) s'augmentà el pH a 4 per a precipitar tot el ferro. Es va filtrar altre cop i es va baixar el pH a 3,1, 2,6 i 2,1; efectuant el primer tipus d'experiment en cada un d'aquests.

A la Figura 36 es pot observar el pH al que precipiten els compostos en dissolució:

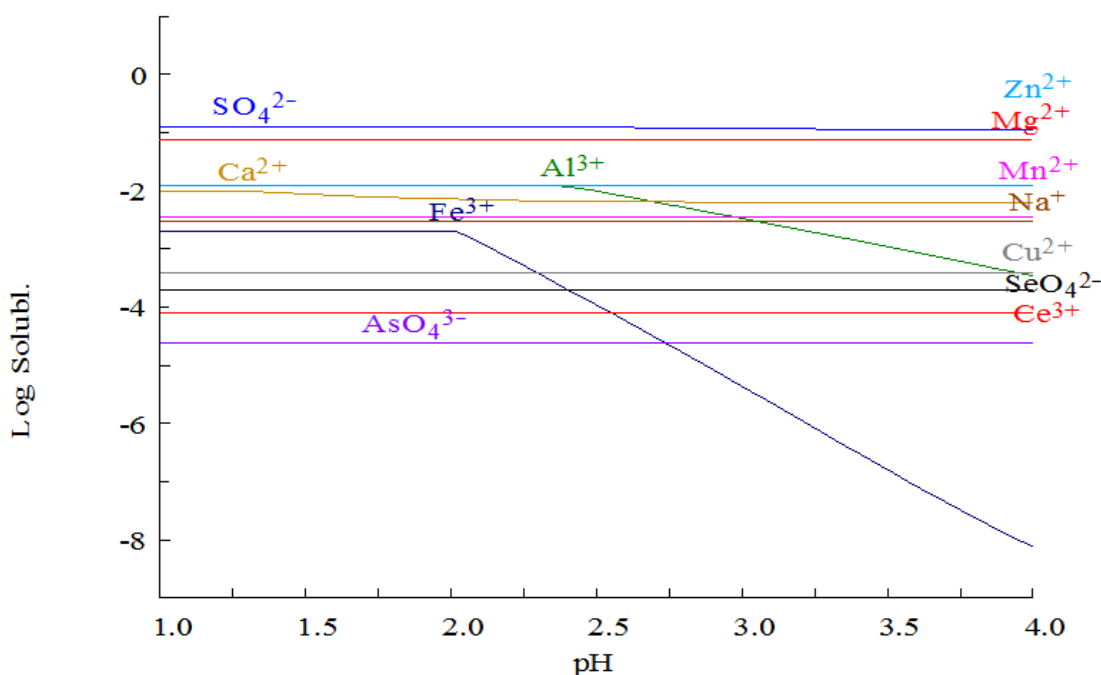


Figura 36. Log de solubilitat dels compostos en dissolució.

Com s'observa en el gràfic el Fe^{3+} comença a precipitar als pHs de treball d'aquest TFG. Tot i això la dissolució amb la que s'ha treballat no presentava cap tipus de precipitat.

El segon tipus d'experiment s'efectuà a una TMP de 30 bars, a diferència de com es va efectuar en el mòdul de membrana en espiral, es va recollir el permeat en vèries mostres de 0,5L fins que no se'n van poder agafar més, per a cada 0,5L de permeat retirats també es va agafar una mostra del tanc de l'alimentació. Com el flux de permeat proporcionat pel mòdul de membrana plana era menor al d'espiral, pel temps del que es disposava per a fer l'experiment en un mateix dia, es va reduir el volum de l'alimentació de 25 a 7,5 L per a obtenir percentatges de recuperació de permeat i FC superiors als que s'haguessin obtingut amb 25 L. El punt en què no es va poder agafar més volum de permeat va arribar quan el tub que connectava amb la bomba a més d'agafar dissolució, també agafava aire. L'objecte d'estudi d'aquest experiment va ser el rebuig i el FC en funció del percentatge de permeat recuperat.

Es va repetir dues vegades a pH 2,6, amb la dissolució que contenia ferro i la que no. Es va escollir ferro en aquest pH perquè és l'original de la mostra i es va decidir no replicar l'experiment a altres pHs per falta de temps.

Les neteges efectuades en aquest mòdul van ser idèntiques a les explicades en l'anterior. En aquest cas però, no es va veure l'efecte del Fe^{3+} , ja que aquest es trobava menys concentrat, tant en la dissolució original com, en cas evident, en la que ja s'hi havia precipitat.

Cal comentar també sobre la Taula 6 que la concentració d'alguns elements va variar a conseqüència dels filtrats i l'addició d'àcid i base que s'ha comentat en aquest apartat.

Totes les mostres agafades per analitzar per ICP calia diluir-les a un factor de dilució de 100. Per disminuir l'error es van realitzar 2 dilucions de factor 10 amb aigua Milli-Q i es van acidificar amb 200µL d'àcid nítric (HNO_3), aconseguint així mostres poc concentrades i sota el mateix medi.

A mode de resum, en la Taula 7 queden detallats els experiments que es van fer amb cada membrana.

Taula 7. Resum dels experiments realitzats.

Experiment	Membrana	pH	Mode d'operació
1	Duracid (Espiral)	1	Circuit tancat
2	Duracid (Espiral)	1	Circuit obert
3	DK (Plana)	2,6 - amb Fe	Circuit tancat
4	DK (Plana)	2,6 - amb Fe	Circuit obert
5	DK (Plana)	2,1 – amb Fe	Circuit tancat
6	DK (Plana)	3,1 – amb Fe	Circuit tancat
7	DK (Plana)	3,1 – poc Fe	Circuit tancat
8	DK (Plana)	2,6 – poc Fe	Circuit tancat
9	DK (Plana)	2,6 – poc Fe	Circuit obert
10	DK (Plana)	2,1 – poc Fe	Circuit tancat

5.4. Càlculs experimentals

En aquest apartat es mostren les equacions usades per a trobar els paràmetres utilitzats en la caracterització dels experiments.

- Flux volumètric transmembrana (J_v): es defineix com el cabal de permeat per unitat de temps i superfície. [m/s]

$$Jv = \frac{Q_p}{A_{ef}} = \frac{\frac{m_p}{\rho}}{t \cdot A_{ef}} \quad (\text{Eq. 5.6})$$

On:

- $Q_p \rightarrow$ Cabal de permeat [m^3/s]
 - $A_{ef} \rightarrow$ Àrea efectiva de la membrana [m^2]
 - $t \rightarrow$ Temps que es triga en recollir una quantitat determinada de permeat [s]
 - $m_p \rightarrow$ Massa de permeat obtinguda [kg]
 - $\rho \rightarrow$ Densitat [kg/m^3]
- Permeabilitat de la membrana (K_w): es defineix com la facilitat de fluir o permear que té la dissolució a través de la membrana. [$\text{m}/\text{s} \cdot \text{bar}$]

$$K_w = \frac{Jv}{TMP - \Delta\pi} \quad (\text{Eq. 5.7})$$

On:

- $\Delta\pi \rightarrow$ Pressió osmòtica [bar]

$$\Delta\pi = \sum_i^n R \cdot T \cdot C_i \quad (\text{Eq. 5.8})$$

On:

- $R \rightarrow$ Constant universal dels gasos. 8,314 [$\text{J}/\text{mol} \cdot \text{K}$]
- $T \rightarrow$ Temperatura [K]
- $C_i \rightarrow$ Concentració del solut i [mol/L]

Essent n el nombre de compostos en dissolució.

La pressió osmòtica varia per a cada un dels compostos i es defineix com la pressió mínima que ha de superar la dissolució per a permear. Aquesta varia, al igual que la permeabilitat de la membrana, segons la dissolució que es tracti, i es pot considerar 0 quan la dissolució a tractar és aigua desionitzada.

Així doncs, després de cada neteja es calcula la permeabilitat en aquest procés i es compara amb les anteriors. En cas que no sigui igual es repeteix una altre neteja per arrossegar possibles precipitats que

haguessin embrutat la membrana. Si el valor segueix diferint pot significar que la membrana ha quedat malmesa.

A més dels paràmetres definits en aquest apartat, també s'ha usat el conjunt d'equacions que descriuen el model SDFM per representar els resultats gràficament.

5.5. Tècniques d'anàlisi

En aquest apartat s'expliquen el funcionament bàsic i la utilitat de les tècniques d'anàlisi usades en el desenvolupament del projecte.

- ICP-MS

ICP-MS (*"Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer"*) s'usa per a fer una anàlisi elemental de mostres líquides i permet determinar concentracions d'entre ng/L a mg/L. S'introdueix la mostra líquida a l'instrument on, amb l'ajut d'un nebulitzador, és convertida en un aerosol. Les gotes més petites entren en la zona de plasma, s'aplica un corrent gasós d'Ar⁺ per ionitzar els àtoms, i on una bobina genera un camp magnètic d'alta intensitat per convertir el corrent gasos en plasma. Aquest últim arrossega tots els ions descrivint una trajectòria circular que travessa dos cons metàl·lics que permeten el pas dels ions més propers a l'eix d'aquests. En aquest punt es considera la mostra representativa, i avança cap a l'espectròmetre. S'aplica un voltatge en concret determinat per el ràtio massa/càrrega que atrau l'ió analit d'interès que genera un senyal elèctric en el detector [32]. L'equip usat és el 7800 ICP-MS, de *"Agilent Technologies"* (Figura 37).



Figura 37. ICP-MS.

- ICP-OES

ICP-OES (*"Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer"*) s'usa amb el mateix objectiu que el ICP-MS, i permet determinar concentracions d'entre µg/L a mg/L. En aquest cas en comptes d'usar el ràtio massa/càrrega, la seva anàlisi es basa en la mesura de la intensitat de la longitud d'ona dels àtoms excitats pel corrent de plasma [33]. L'equip usat és el 5100 IPC-OES, de *"Agilent Technologies"* (Figura 38).



Figura 38. ICP-OES.

- pH-metre

El pH-metre s'usa per a mesurar el pH d'una dissolució. Es submergeix una sonda (elèctrode de vidre) connectada a un potenciòmetre per mesurar el potencial que es genera quan la membrana de vidre separa dues solucions amb diferent concentració de protons. L'equip usat és el Crison GLP-21 (Figura 39).



Figura 39. pH-metre.

- Valorador automàtic

El valorador automàtic s'usa, en aquest cas, per a mesurar la quantitat de Fe^{2+} mitjançant una valoració redox. Com que l'ICP és una tècnica d'anàlisi elemental, ja que només mesura la quantitat de Fe total, és necessari l'ús del valorador automàtic per diferenciar entre Fe (II) i (III). Utilitzant $K_2Cr_2O_7$ com a valorant per determinar la concentració de cada ió (Eq. 5.8). Es submergeix la sonda mentre el valorador afegeix lentament el valorant, uns elèctrodes connectats a un potenciòmetre mesuren l'evolució del potencial elèctric que es veu alterat per la transferència d'electrons entre reductor i oxidant. Quan s'arriba al punt d'equivalència s'observa un canvi de potencial molt brusc, és en aquest punt on tot el Fe^{2+} s'ha convertit en Fe^{3+} . L'equip usat és el Mettler Toledo T70 (Figura 40).

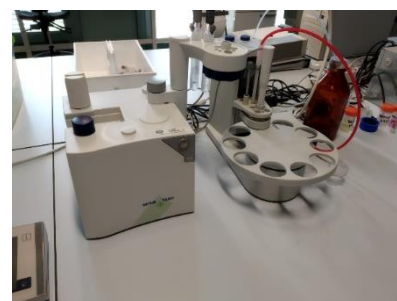
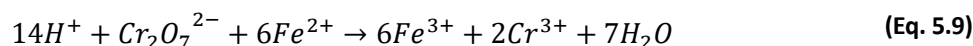


Figura 40. Valorador automàtic.



- SEM

SEM ("Scanning Electron Microscopy") és un microscopi electrònic que irradia un feix d'electrons sobre la mostra d'interès metal·litzada. Els electrons surten redireccionats des de la mostra i mitjançant uns detectors crea una imatge a diferents augments. Controlant la potència i el radi del feix es pot controlar la zona que es vol observar. A més els detectors analitzen l'energia dels electrons que surten de la mostra permetent diferenciar els diferents elements. Això servirà per saber la morfologia i composició de les membranes, dels precipitats que s'hi formen i de les partícules en suspensió que s'han filtrat.[34]. Abans de metal·litzar la mostra s'ha deixat en un



Figura 41. SEM.

for a 40°C durant tota la nit. L'equip usat és el Phenom XL Desktop SEM, de “PhenomWorld” (Figura 41).

- XPS

XPS (“X-ray photoelectron spectroscopy”) és una tècnica espectroscòpica semiquantitativa que mesura els espectres dels fotoelectrons induïts per fotons de raigs X. Els espectres XPS s’obtenen mentre es mesura l’energia cinètica i el nombre d’electrons que marxen de la superfície de la mostra. Els resultats mostren un gràfic d’intensitat en funció de l’energia d’enllaç, calculant l’àrea sota cada pic es determina el percentatge de cada tipus d’enllaç [35]. Abans de fer l’anàlisi, cal assecar la mostra deixant-la en un forn a 40°C durant tota la nit. L’equip usat és el SPM 150 Aarhus (Figura 42).



Figura 42. XPS

- IR

IR (“Infrared spectroscopy”) és una tècnica espectroscòpica que treballa en les longituds d’ona de la zona corresponent a l’infraroig. S’irradia una mostra amb fotons de radiació infraroja que provoquen un estat de vibració dels enllaços covalents en les molècules orgàniques, revelant els diferents tipus d’enllaç en pics. S’usa per identificar compostos o la seva composició, en aquest cas la de la membrana. L’equip usat és el JASCO FT/IR-4100 (Figura 43).



Figura 43. IR

6. Resultats

Amb els resultats de les anàlisis d'ICP i aplicant el SDFM s'han modelitzat els resultats per tal d'analitzar-los i extreure conclusions sobre el comportament de les diferents membranes.

Per a presentar els resultats, s'han separat en dos blocs, cada un corresponent a una membrana utilitzada. Com que les membranes usades són diferents (i també la seva configuració), així com l'origen de les aigües tractades per a cada una, no es pretén centrar l'estudi en comparar-les.

Per als experiments en circuit tancat, en què es varia la pressió, es mostren gràfics sobre l'efecte que produeix la variació d'aquesta en el rebuig dels ions presents a l'aigua. Aquests gràfics no mostren, pròpiament el rebuig en funció de la pressió, sinó del flux trans-membrana, que està relacionat amb la pressió: al augmentar la pressió el flux també ho fa, de manera que els punts que se situen més a la dreta del gràfic corresponen als de més TMP.

Per als experiment en circuit obert, en què es va retirar el permeat i només es recirculava el concentrat, es mostren gràfics sobre l'evolució del rebuig a mesura que la concentració dels elements en l'alimentació anava augmentant, i el FC de cada element.

Per últim, es recullen els valors de les permeabilitats dels ions, extrets del SDFM.

6.1. Duracid

6.1.1. Evolució del rebuig en funció del flux de permeat

La Figura 44 mostra els valors dels rebuigs obtinguts en funció del flux de permeat. Els punts corresponen als valors experimentals obtinguts per l'anàlisi de les mostres mitjançant ICP, valorador automàtic i pH-metre, mentre que la línia contínua fa referència la tendència teòrica predita pel SDFM.

En aquest cas el compost dominant, que apareix com a mitjana en el gràfic, correspon a l'hidrogensulfat de ferro ($\text{Fe}(\text{HSO}_4)_2$), i el catió majoritari és el Fe^{2+} i l'anió majoritari el HSO_4^- .

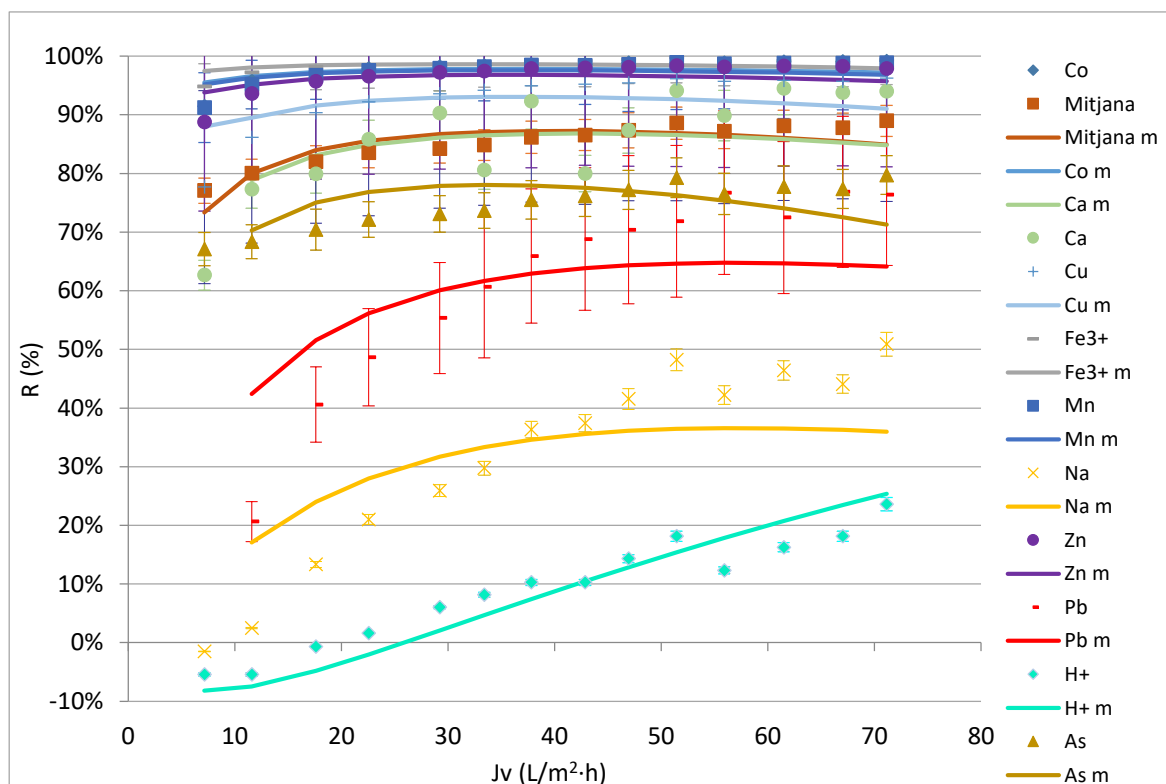


Figura 44. Retenció dels elements en funció del flux (J_v) de la dissolució sintètica.

Com s'observa el rebuig de tots els metalls va ser força elevat, essent superior per als multivalents (>93%), a excepció del plom (Pb), el rebuig del qual no va superar el 80% ni quan hi havia més flux.

Schütte et al. [26] també van obtenir rebutjos molt elevats per als metalls (>92%) usant la membrana Duracid a un pH de 0,5-1,5 i treballant a una TMP de 10-15 bars tractant unes aigües amb sulfats, Fe, P, Ca, K, Al, Na i Mg.

La dissolució es trobava a pH 1, per sota del PI (4,3) de la membrana Duracid. En aquests casos (per sota el PI) la membrana es troba carregada positivament. Per tant, segons l'exclusió de Donnan, els ions que tenen el mateix signe de càrrega que la membrana, és a dir, els cations, són rebutjats amb més facilitat.

A això també s'hi afegeix el fenomen d'exclusió dielèctrica, que afecta als ions multivalents, que ja siguin positius o negatius es veuen més repulsats.

Per últim, la difusió dels metalls, que són de mida considerable, a través de la membrana també es veu disminuïda per l'efecte estèric.

Tots aquests són els motius que expliquen l'èxit de separació dels metalls multivalents (Fe^{3+} , Co^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} i Zn^{2+}).

Que el Pb presentés un rebuig menor no es deu a cap altra cosa que a la forma en què es trobava. A les condicions de pH el Pb es trobava formant un complex neutre amb el sulfat ($\text{PbSO}_{4(\text{aq})}$) encara que en un inici es pogués pensar que estava en forma d'ió lliure (Pb^{2+}). Això també explica que la línia de tendència trobada amb el model no s'ajustés als punts experimentals. Tot i això el rebuig va anar en augment fins a arribar quasi al 80%. Que assolís un valor tant alt tot i que la seva forma predominant no presentés càrrega es deu a la seva mida, que provoca impediment estèric.

El rebuig de l'arsènic també va ser diferent respecte als metalls esmentats prèviament. L'arsènic presentava dues formes en les condicions de treball, tal i com es veu en la Figura 45. La forma predominant (H_3AsO_4), per sobre el 90%, no presenta càrrega. Tot i que la condició de solut neutre afavoria el seu transport a través de la membrana, a causa de la seva gran mida el H_3AsO_4 va ser rebutjat amb valors relativament alts (70-80%).

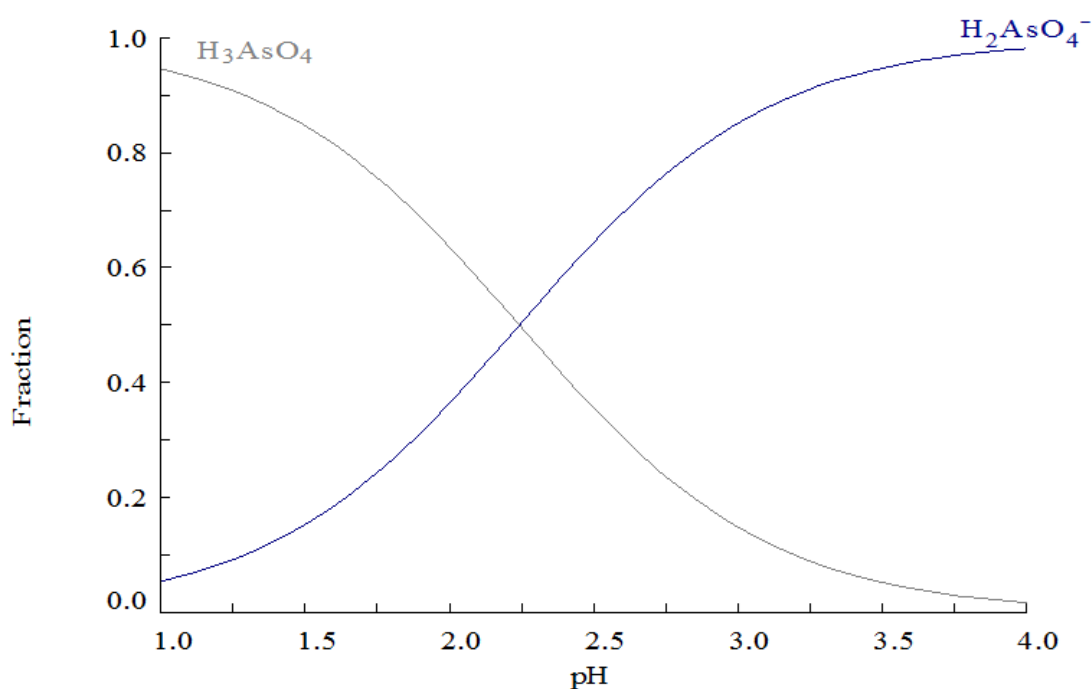


Figura 45. Diagrama d'especiació de l'arsènic.

Que la corba de rebuig del compost dominant (FeSO_4) es trobi per sota de la dels metalls té una justificació. Encara que el ferro (II), representat juntament amb el sulfat, sí que va presentar rebuigs similars a la resta de metalls, el sulfat no ho va fer, per a l'experiment en obert es va demostrar aquesta diferència ja que se'ls va estudiar per separat. Tenint en compte que per l'exclusió de Donnan, el sulfat és de càrrega negativa, el seu rebuig no es veia afavorit. A aquest fet també s'hi va afegir que a pH 1 predominava l'ió HSO_4^- (90%) per sobre SO_4^{2-} (Figura 46), i per exclusió dielèctrica els ions monovalents són menys rebutjats que els divalents.

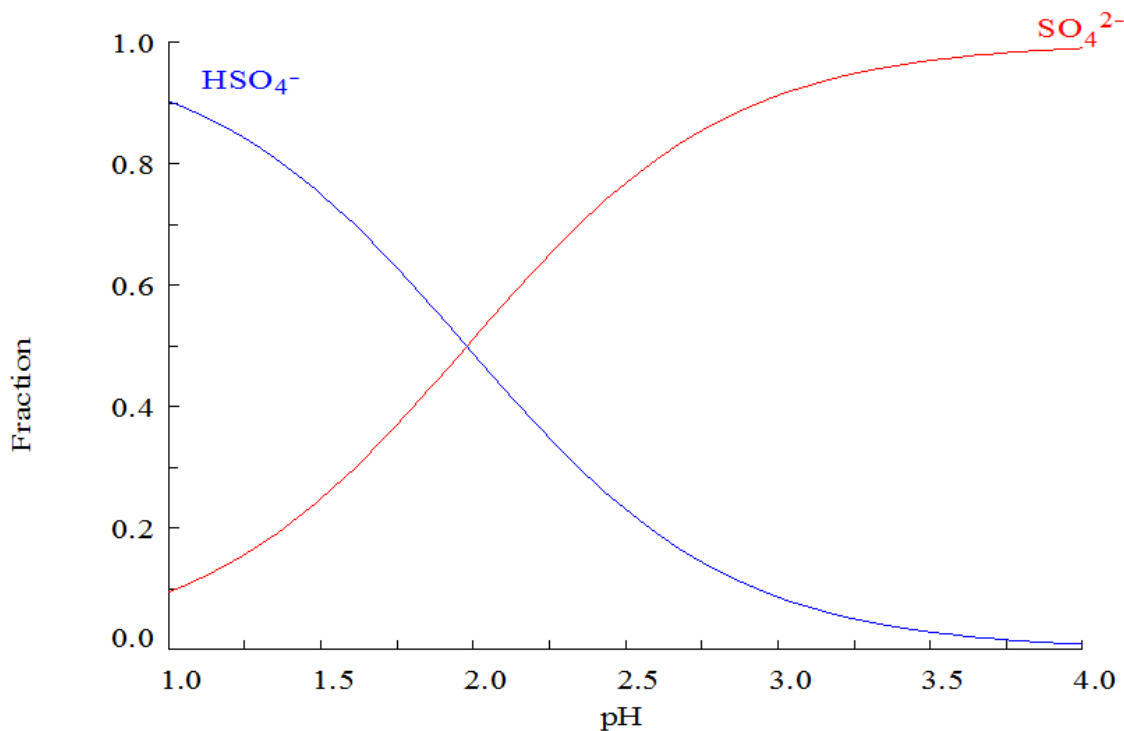


Figura 46. Diagrama especiació del sulfat.

El rebuig del sodi, que en aquestes condicions es trobava en forma de ió (Na^+), va variar des de <0% fins al 50%. Aquests rebuigs baixos es van deure al fet que es tractava d'un ió monovalent, que per exclusió dielèctrica presenta més facilitat per travessar la membrana i al ser a més de mida reduïda, el seu pas es veia poc impedit pels porus.

Per últim, els protons (H^+) van presentar un rebuig <30%, essent fins i tot negatiu a fluxos més baixos. Al igual que el sodi, és monovalent i el seu rebuig no es veia propiciat per l'exclusió dielèctrica. Al ser l'ió més petit que es trobava en dissolució tenia més facilitat per passar a través dels porus, i per tal de mantenir-se el principi d'electroneutralitat, va travessar la membrana tot i contradir l'exclusió de Donnan.

6.1.2. Factor de concentració i rebuig en funció del permeat recuperat

El segon tipus d'experiment, va ser en circuit obert sense recirculació de permeat i a TMP (28 bars) constant, es va triar aquesta pressió ja que va ser la que va donar millors resultats de rebuig. Aquest assaig va permetre estudiar el FC i el rebuig segons el percentatge de permeat recuperat (cal recordar que aquest percentatge es defineix com la divisió del volum de permeat extret entre el volum total inicial). Agafant mostres cada 2,5L de permeat, es va aconseguir recuperar un 83% del volum de l'alimentació.

Es fixa la TMP a 28 bars donat que és la pressió on es van obtenir rebutjos més elevats.

A la Figura 47 es representa l'evolució que segueix el rebuig de cada element en funció del percentatge de recuperació de permeat.

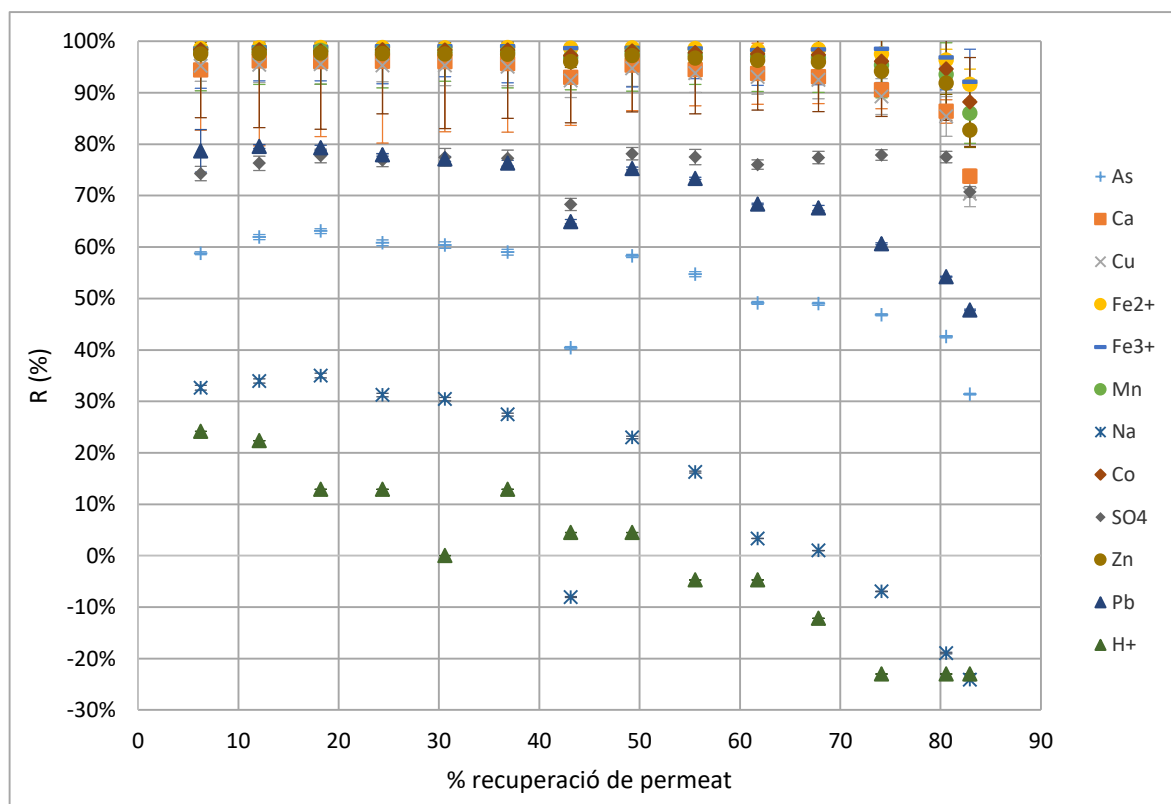


Figura 47. Rebuig en funció del % de recuperació de permeat de la dissolució sintètica.

El gràfic mostra la mateixa tendència per a tots els elements: el rebuig va disminuir a mesura que es retirava més permeat. La lògica resideix en el fet que quan un element es troba més concentrat, el gradient de concentració entre permeat i concentrat augmenta considerablement, la qual cosa propicia que els ions travessin la membrana per contrarestar aquest gradient i en conseqüència el rebuig baixa.

La majoria de metalls multivalents es van veure rebutjats per sobre del 80% (Fe²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Mn²⁺ i Zn²⁺) i el Ca²⁺ i Cu²⁺ van quedar per sobre del 70%, com el sulfat.

Cal destacar que els rebuigs dels ions Na⁺ i H⁺ van disminuir fins al punt de ser negatius. Pel principi d'electroneutralitat han de passar el mateix nombre de càrregues negatives que de positives, de manera que si els metalls divalents es van veure altament rebutjats, els ions Na⁺ i H⁺ van ser empesos a permear per igualar les càrregues negatives.

El factor de concentració (FC) (Eq 5.2) per a un ió indica fins a quants cops s'ha multiplicat la concentració final respecte la inicial que hi havia a l'aigua d'alimentació. A la Figura 48 s'observa l'evolució del FC en funció del percentatge de permeat recuperat.

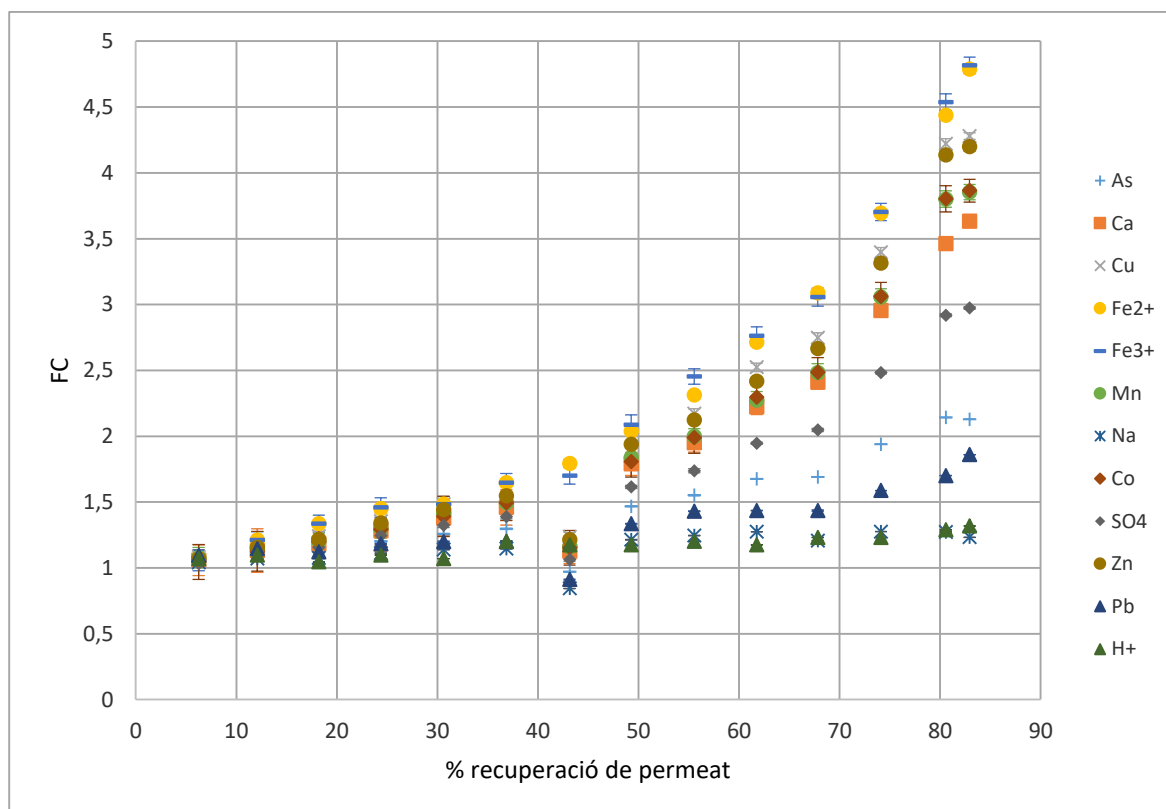


Figura 48. FC en funció del % de recuperació de permeat de la dissolució sintètica.

Es va apreciar una tendència en la que tots els elements es concentraven a mesura que s'extreia permeat. El motiu d'aquesta tendència és que la membrana rebutja els ions impedit que la travessin, retornant al tanc d'alimentació mentre es va reduint el volum.

Tots els metalls multivalents van arribar a un FC superior a 3,5 ja que van ser altament rebutjats. El sulfat va seguir una tendència semblant a la dels metalls però només va arribar a un FC de 3, degut la seva càrrega de signe contrari però de gran mida.

La resta d'ions van tenir una tendència a concentrar-se menys pronunciadament com a conseqüència de que eren menys rebutjats. D'entre aquests cal destacar el protó i el sodi, que es van mantenir quasi constants a un FC d'1,3.

6.1.3. Permeabilitats segons el SDFM

Amb l'ajut del SDFM es va poder obtenir la permeabilitat de la membrana per a cada ió de la dissolució. Els resultats obtinguts queden recollits a la Taula 8:

Taula 8. Permeabilitat dels ions segons el SDFM.

Compost	Permeabilitat (L/m ² ·h)
H ⁺	>100,00
As	4,67
Ca	1,95
Cu	0,85
Mn	0,28
Zn	0,37
Fe ³⁺	0,13
Co	0,26
Pb	8,61
Na	26,73
Fe ²⁺	1,81
SO ₄	2,72

Les permeabilitats dels metalls (Cu²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺, Fe³⁺, Co²⁺) van ser <1 L/m²·h essent la més petita la del Fe³⁺ (0,130 L/m²·h). El motiu que els metalls resultessin superiors a la resta ratifica el que s'ha explicat amb anterioritat: el rebuig dels metalls multivalents es veu afavorit per l'exclusió de Donnan i a més per la dielèctrica.

Pel sulfat es va obtenir un valor de 2,7 L/m²·h, superior a la resta, degut al fet que el 90% era monovalent (HSO₄⁻), que travessa la membrana amb més facilitat que l'ió SO₄²⁻.

L'arsènic també va presentar un valor alt (4,7 L/m²·h) per la seva forma majoritària, de càrrega neutra (H₃AsO₄) que no es veia rebutjada per la càrrega de la membrana.

El sodi i el protó van destacar per sobre de la resta (26,7 i >100 L/m²·h), ja que permeaven amb facilitat a través de la membrana per mantenir l'equilibri de càrregues i per la seva mida reduïda. Per valors superiors a 100 es posa >100 ja que el model no està pensat per donar exactitud a valors tan elevats.

El valor de permeabilitat del Fe²⁺, com es pot veure a la taula, va ser superior a la resta de metalls. El motiu d'aquest fet, encara que presentés valors de rebuig superiors o iguals a la resta (en la Figura 47 el Fe²⁺ i el sulfat es troben separats i es reflexa aquest fet), és que el model està dissenyat per a compostos dominants on la concentració molar d'ambdós ions són molt similars, de manera que l'equilibri d'electroneutralitat pugui ser contrarestat entre anió i catió dominant. A més també està pensat per a dissolucions on els ions traça tenen una concentració molt més reduïda que els dominants. Després d'haver calculat la permeabilitat de la membrana, per a cada ió es calcula la d'anió i catió dominant i la del propi ió, i d'aquesta manera es troba la de Fe²⁺ i sulfat. Al ser una mitjana dels dos

rebuigs no es pot trobar una permeabilitat d'anió i catió dominant que equidisti molt entre ells encara que si ho faci el rebuig, ja que el model no s'ajusta a la situació donada.

6.2. DK

Com s'ha comentat en la planificació experimental, es realitzen els mateixos experiments amb alta i baixa presència de Fe (després de precipitar-lo de forma majoritària).

Es presenten els assajos en ordre cronològic, classificats segons el tipus d'assaig i el pH de treball, amb l'objectiu d'observar diferències segons el pH en què s'hagi treballat.

El compost dominant, que en tots els gràfics apareix com a mitjana, correspon al sulfat de magnesi (MgSO_4), ja que el Mg^{2+} i el SO_4^{2-} són els cations i anions majoritaris.

Com s'ha avançat anteriorment a l'apartat de Metodologia, es van agrupar els elements majoritaris de les terres rares en un sol grup, TR, format per el ceri, neodimi i lantani.

6.2.1. Experiments amb presència de Fe

6.2.1.1. Evolució del rebuig en funció del flux de permeat a pH 2,6

A la Figura 49 es mostren els rebuigs dels ions obtinguts per a la dissolució de les aigües mineres d'Aznalcóllar a pH 2,6.

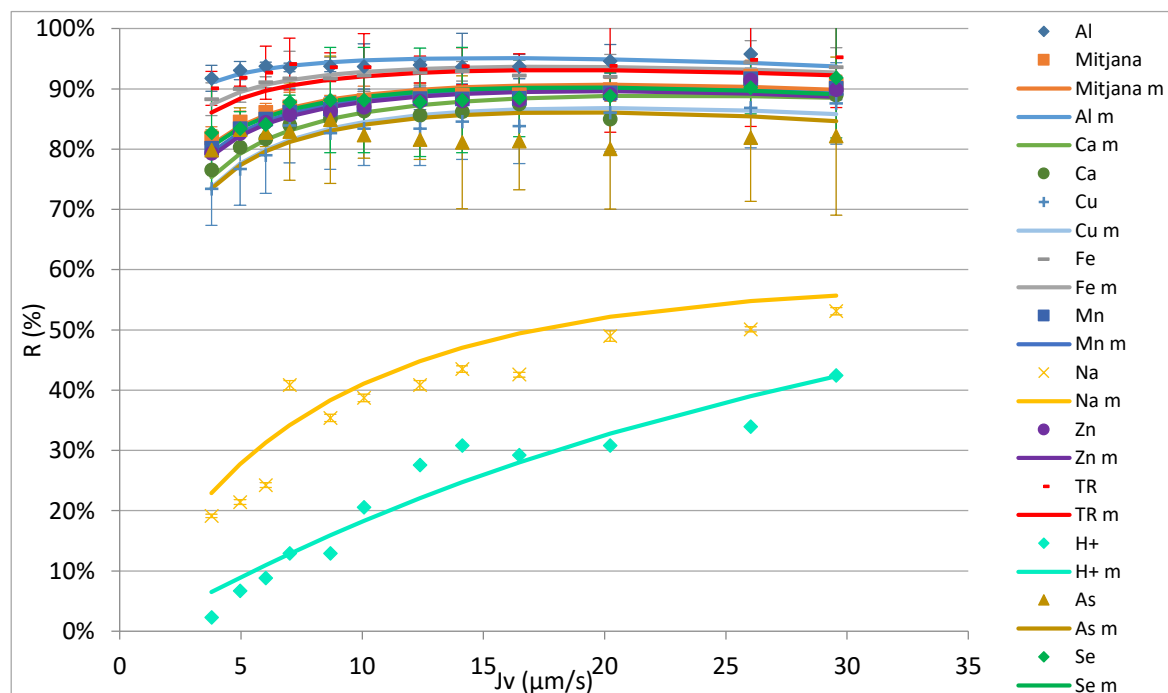


Figura 49. Rebuig dels elements en funció del flux (J_v) a pH 2,6.

Com s'observa en el gràfic el rebuig dels metalls multivalents (Al^{3+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , TR^{3+} i Zn^{2+}) es va trobar al voltant del 75-95% segons el flux i el metall en qüestió. Aquests valors alts de rebuig van ser deguts al fet que el pH de treball era inferior al PI, la qual cosa provoca que la membrana estigui carregada positivament i que, per tant, els cations metàl·lics multivalents siguin rebutjats per la càrrega positiva (efecte d'exclusió de Donnan) i per la valència +2 i +3 (efecte per exclusió dielèctrica). El rebuig més elevat (89-95%) el van presentar l' Al^{3+} , Fe^{3+} i TR^{3+} , ja que són elements trivalents, mentre que per als divalents va ésser de 75-90%.

Mutlu et al. [25] també van obtenir rebutjos >90% de TR amb la membrana DK per a un rang de pH d'entre 1,5-3,5 i una TMP de 12-24 bars.

El compost dominant, representat com a mitjana en el gràfic (ja que és la mitjana dels dos ions que formen la sal), va presentar un rebuig del 82-90% segons la pressió de treball. Tant l'ió Mg^{2+} com el sulfat, van tenir rebuigs similars. Això es va deure a que a pH 2,6 el compost majoritari dels sulfats era SO_4^{2-} (88%) en front el HSO_4^- (12%). Tot i que el SO_4^{2-} no és ben rebutjat per l'exclusió de Donnan, al ser un ió divalent sí que ho és per l'exclusió dielèctrica.

L'arsenic fou rebutjat al voltant del 80% en quasi tot el rang de flux transmembrana, i va ser per tant menys rebutjat que el sulfat. El motiu que l'As fos menys rebutjat que el sulfat va ser que, a les condicions d'aquest experiment, l'As es trobava majoritàriament com a H_2AsO_4^- (75%) i en menor mesura com a H_3AsO_4 (25%) (Figura 45). La forma majoritària H_2AsO_4^- , amb una càrrega monovalent negativa, no es veu beneficiat per cap dels fenòmens descrits i el seu rebuig és degut bàsicament a efectes estèrics, ateses les grans dimensions del H_3AsO_4 . A conseqüència de la càrrega neutre (H_3AsO_4), el model usat per representar la corba no s'ajusta del tot, ja que està ideat per a ions amb valència.

El sodi, en forma de Na^+ , es veu rebutjat en un interval de 20-55%, i els protons H^+ en un 5-43%. Tot i presentar una càrrega positiva són ions monovalents i per exclusió dielèctrica són poc repel·lits. La diferència del rebuig entre ells resideix en la seva mida, essent molt més petits els protons i per tant més susceptibles a ser transportats a través de la membrana.

Quant al seleni, es troba majoritàriament en forma de SeO_4^{2-} (Figura 50), i presenta un rebuig força elevat (80-90%) causat per l'exclusió dielèctrica.

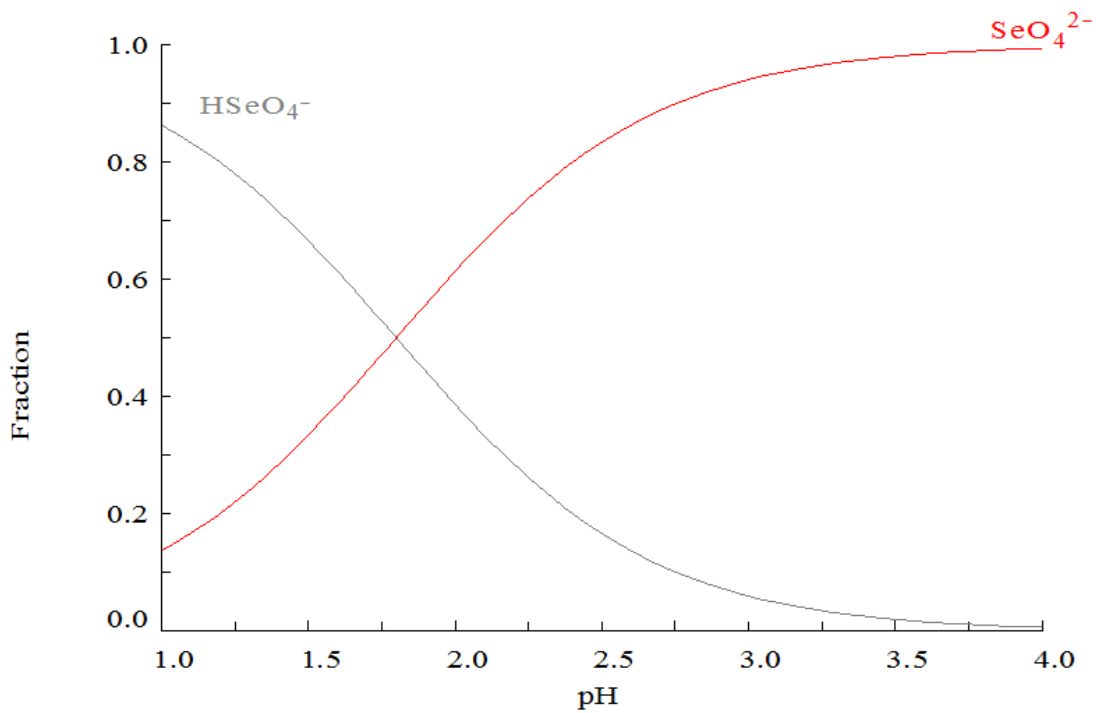


Figura 50. Diagrama d'especiació del seleni.

6.2.1.2. Factor de concentració i rebuig en funció del permeat recuperat a pH 2,6

En aquest cas es va treballar en circuit obert, és a dir, sense recirculació de permeat, que juntament amb el concentrat va ser mostrejat i analitzat cada 0.5 L de permeat produït fins recuperar un 50% del volum inicial. En aquest cas la TMP (30 bars) va ser constant, es va fixar a 30 bars ja que va ser la pressió que va donar rebutjos més alts.

A la Figura 51 es representa l'evolució del rebuig de cada element en funció del percentatge de recuperació de permeat.

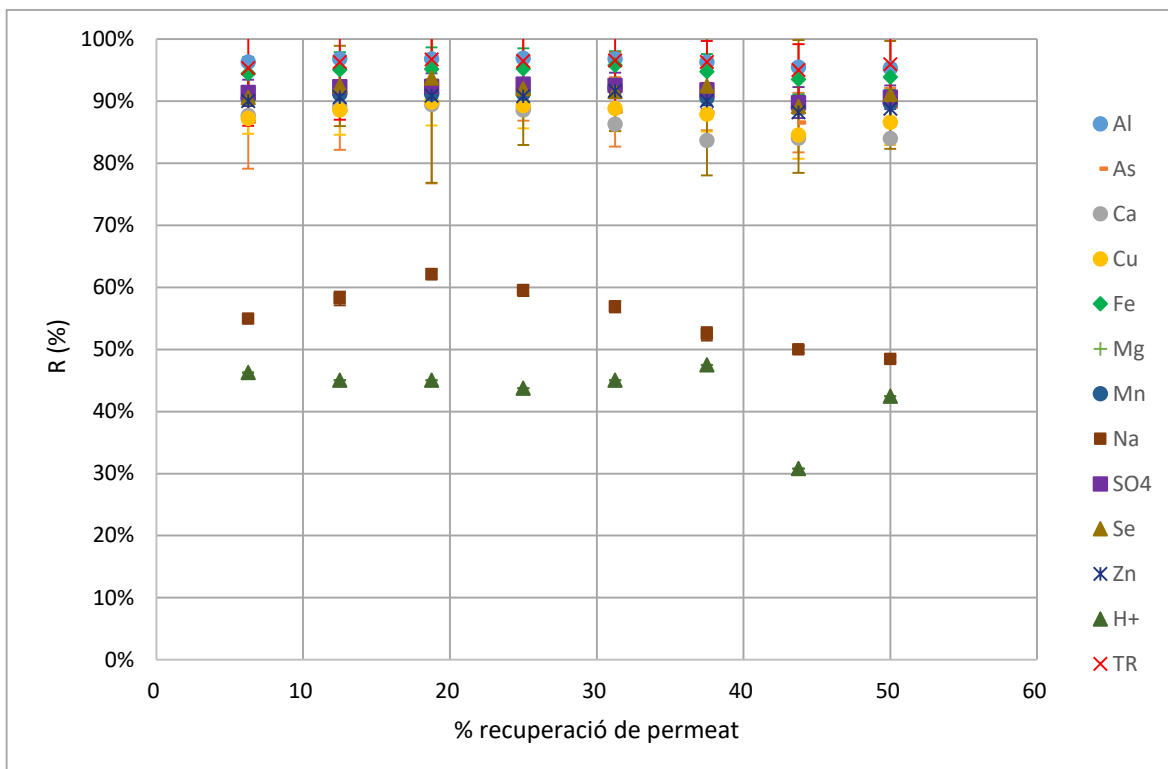


Figura 51. Rebuig en funció del % de recuperació de permeat a pH2,6 amb Fe.

En el gràfic es pot observar com el rebuig va anar disminuint lleugerament a mesura que augmentava el permeat recuperat. Al igual que per la membrana Duracid, quant més concentrat es trobava un element, menys rebutjat va resultar.

Es va apreciar una petita diferència entre els metalls trivalents, amb rebuigs superiors al 93%, i els divalents, que van presentar rebuigs superiors al 83%.

El Na^+ i el H^+ també van resultar menys rebutjats quan augmentava el percentatge de recuperació de permeat tot i que fossin valors menors. 50 i 41% respectivament.

A la Figura 52 s'observa l'evolució del FC en funció del percentatge de permeat recuperat.

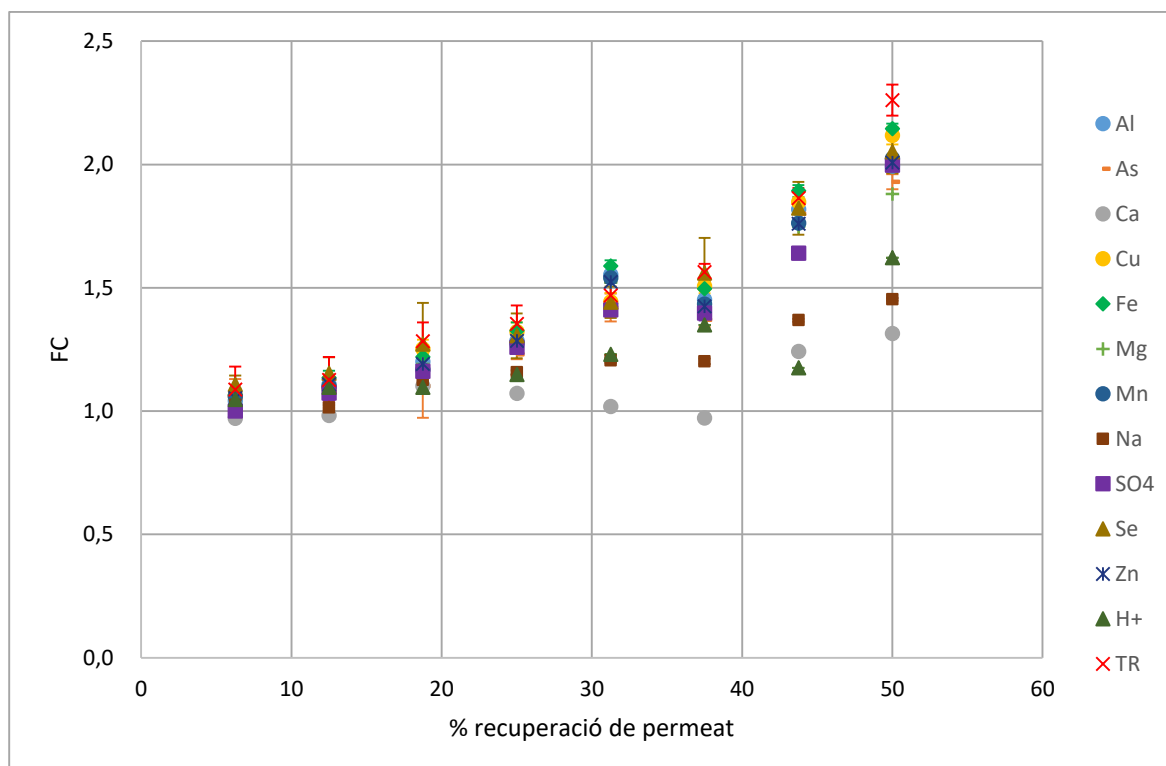


Figura 52. FC en funció del % de recuperació de permeat a pH 2,6 amb Fe.

Tots els elements es concentraven a mesura que l'alimentació perdia volum.

Els metalls multivalents van presentar un FC al voltant de 2 a excepció del calci, que no va aconseguir arribar al 1,5.

Cal destacar que les TR resultaren els elements amb un FC més elevat. El fet que siguin elements trivalents i que es trobessin en menor concentració en comparació a la resta de metalls explica que fossin els més rebutjats.

6.2.1.3. Evolució del rebuig en funció del flux de permeat a pH 2,1

A la Figura 53 es mostren els rebuigs dels elements obtinguts per a la dissolució de les aigües mineres d'Aznalcóllar a pH 2,1.

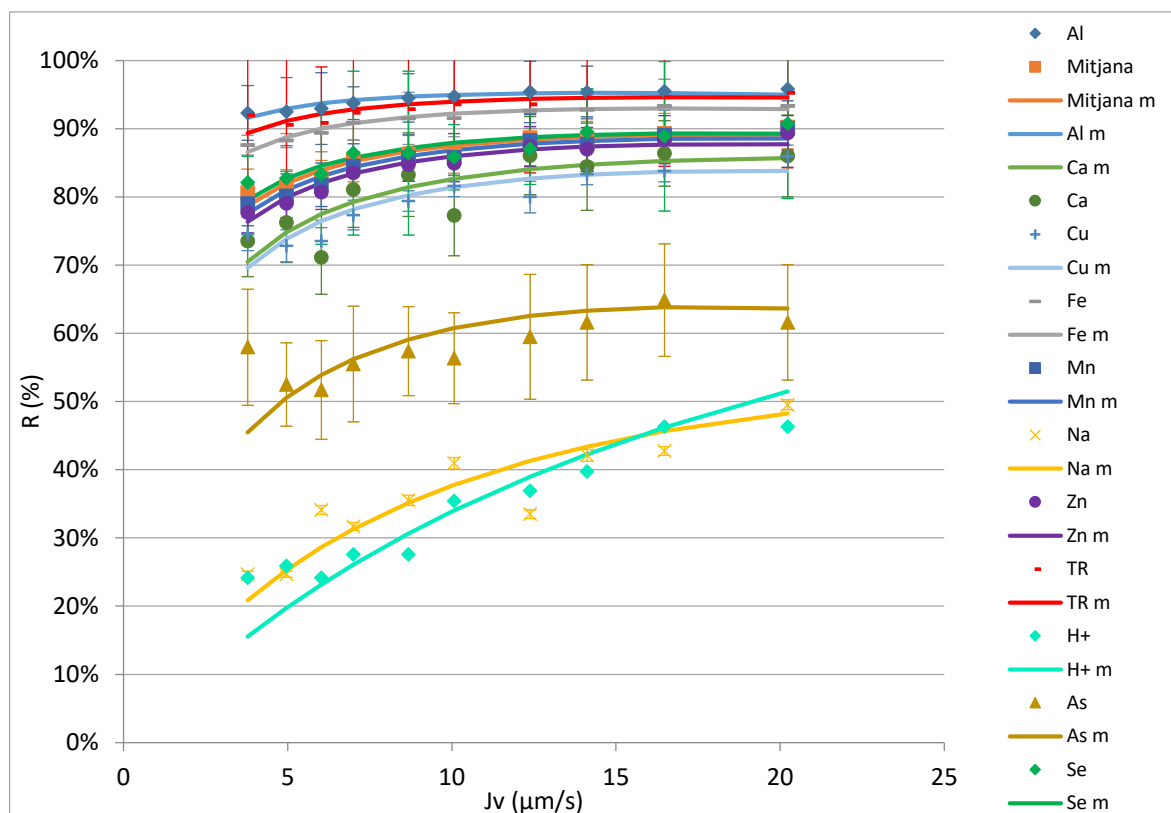


Figura 53. Rebuig dels elements en funció del flux (Jv) a pH 2,1.

La tendència que seguia l'experiment a pH 2,6 es va repetir amb algunes diferències. A pHs més baixos la membrana es carrega més positivament, de manera que els metalls s'haurien d'haver vist més rebutjats en les condicions d'aquest assaig, encara que es van mantenir molt similars.

Els metalls (Al^{3+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , TR^{3+} i Zn^{2+}) van ser rebutjats en el mateix interval (75-95%). En aquest cas es va apreciar més la diferència entre els trivalents (90-96%) i els divalents (75-90%). La justificació que els metalls es veiessin altament rebutjats és la mateixa que en l'apartat 6.2.1.1.

El compost dominant (representat com a mitjana en el gràfic tal com ja ha estat dit en la discussió dels resultats del cas anterior) va presentar un rebuig del 80-90% segons el flux de treball. Aquests valors van ser molt similars als rebuigs de sulfat obtinguts a pH 2,6, i per tant es va concloure que, en disminuir el pH de 2,6 a 2,1, el desplaçament de SO_4^{2-} a HSO_4^- (el qual permea millor a través de la membrana que no pas el SO_4^{2-}) va comportar una variació molt lleugera del rebuig de sulfat.

L'arsenic presentà una notable diferència respecte a l'experiment a pH 2,6, ja que el seu rebuig va passar de mantenir-se quasi constant al 80% (a pH 2,6) a prendre valors en un interval de 50-64% (a pH 2,1). Altre cop, l'explicació d'aquesta variació pot explicar-se per l'especiació de l'As. Mentre que a pH 2,6 el compost minoritari era el H_3AsO_4 , a pH 2,1 va ser el majoritari (60%, corresponent el 40% a

H_2AsO_4^-). Que la fracció del compost amb càrrega neutra (H_3AsO_4) augmentés, va provocar una davallada del rebuig d'As.

El sodi, en forma de Na^+ , va ser rebutjat en un interval de 29-54% i els protons H^+ en un 25-45%. Els motius del seu baix rebuig van ser altre cop la mida i la càrrega monovalent. Tot i això es va observar que ambdós van resultar més rebutjats. La càrrega de la membrana, més positiva a pH 2,1 que no pas a pH 2,6, provoca que el fenomen de l'exclusió de Donnan es vegi accentuat.

Encara que en disminuir el pH de 2,6 a 2,1 la forma predominant del seleni (SeO_4^{2-}) va disminuir (baixant d'un 90 a 60%), desplaçant-se cap a la càrrega monovalent (HSeO_4^-), no es van observar canvis notables en el seu rebuig (80-90%).

6.2.1.4. Evolució del rebuig en funció del flux de permeat a pH 3,1

A la Figura 54 es mostren els rebuigs dels elements obtinguts per a la dissolució de les aigües mineres d'Aznalcóllar a pH 3,1.

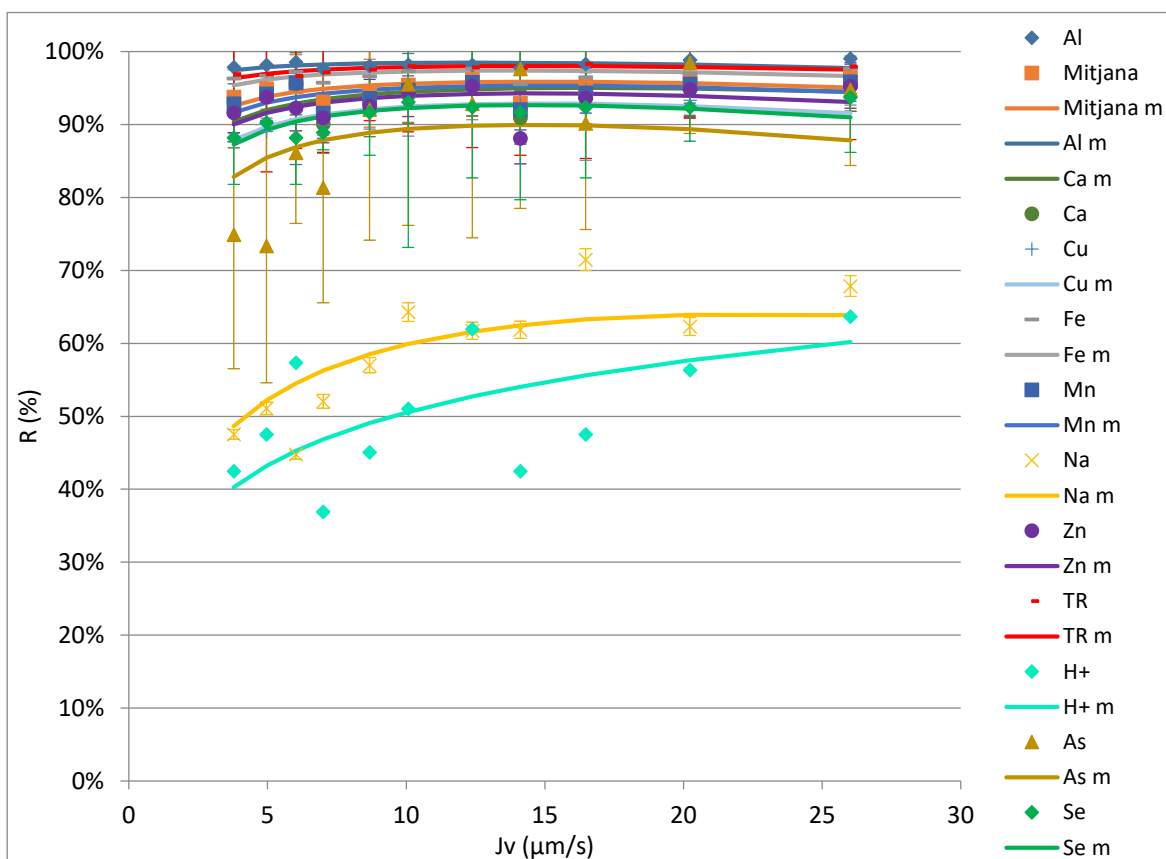


Figura 54. Rebuig dels elements en funció del flux (J_v) a pH 3,1.

Aquest experiment es diferencia dels altres perquè el $\text{pH} > \text{PI}$, de forma que la càrrega de la membrana va esdevenir negativa. Per l'exclusió de Donnan s'haurien d'haver vist més rebutjats els anions.

Començant pel compost dominant ($\text{Mg}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$), el sulfat es trobava quasi totalment en forma d'ió sulfat (SO_4^{2-}), per la qual cosa el seu rebuig es va veure incrementat per l'exclusió dielèctrica, (93-96%). Fet de molta importància ja que era el compost més concentrat i condicionava el comportament de la resta.

L'arsènic va ser rebutjat en un interval de 75-95%. La forma de l'arsènic a pH 3,1 fou del voltant del 90% en H_2AsO_4^- , el que va influir de forma positiva en el rebuig per l'exclusió de Donnan. El rebuig del seleni (SeO_4^{2-}) va augmentar (87-95%), per la càrrega de la membrana i l'exclusió dielèctrica.

Tot i que es pogués pensar que augmentar el pH i estar per sobre el PI facilités el pas dels ions amb càrrega positiva i disminuís el rebuig, els resultats demostren que no va ser així. D'entre tots els metalls (Al^{3+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , TR^{3+} i Zn^{2+}) els divalents van ser rebutjats en un 87-95% mentre els trivalents 96-99%. La diferència rau en l'exclusió dielèctrica.

El sodi (Na^+) es veu rebutjat en un interval de 47-70% i els protons H^+ en un 42-63%. Ambdós presenten càrrega positiva, cosa que hauria d'influir de manera negativa en el rebuig. Tot i això i el seu rebuig augmenta respecte els altres experiments.

El motiu que el rebuig dels cations també es veiés afectat positivament es fonamenta en l'equilibri de càrregues. Al tractar-se d'una dissolució amb una concentració de sulfat (Taula 6) molt superior a la resta de components, quan aquest primer es va veure altament rebutjat, va implicar que el nombre de càrregues negatives que van travessar la membrana fos petit, com ho ha de ser també la quantitat de càrregues positives que arriben al permeat, per mantenir el principi d'electroneutralitat.

Per últim cal comentar que encara que s'hagués treballat a la mateixa TMP en tots els experiments va haver-hi petites variacions en la temperatura (20 ± 3 °C) que el sistema de refrigeració no va poder controlar. Aquestes variacions influeixen en la viscositat de la dissolució que provoquessin un flux més baix a temperatures més baixes, i que augmentava quan també ho feia la temperatura.

6.2.1.5. Comparació del rebuig per a la dissolució amb Fe

A la Figura 55 s'observa un diagrama de barres en el que es va comparar el rebuig presentat per cada element als diferents pHs. El recull es va fer capturant els valors que es presentaven en la TMP òptima.

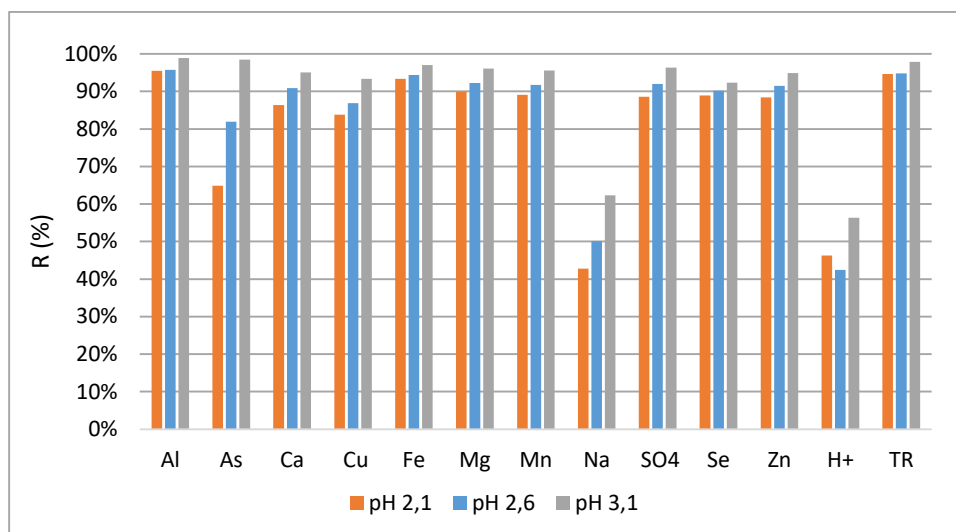


Figura 55. Rebuig a diferents pHs a la TMP òptima.

Es va observar que el rebuig dels ions va augmentar a mesura que també ho feia el pH. Com s'ha explicat anteriorment, que succeeixi d'aquesta manera es deu al rebuig de sulfats. Com que la seva concentració és molt superior als altres ions, una petita variació en el seu veu condicionat la resta per l'acompliment del principi d'electroneutralitat. Cal destacar que el rebuig que varia més és el de l'arsènic, degut al canvi de forma que presenta als diferents pHs i a la variació de la càrrega de la membrana.

6.2.1.6. Permeabilitats segons el SDFM

Amb l'ajut del SDFM es va poder obtenir la permeabilitat de la membrana per a cada ió de la dissolució. Els resultats obtinguts queden recollits en la Taula 9:

Taula 9. Permeabilitats dels ions segons el SDFM.

	Perm pH 2,1 ($\mu\text{m/s}$)	Perm pH 2,6 ($\mu\text{m/s}$)	Perm pH 3,1 ($\mu\text{m/s}$)
H ⁺	20,33	45,16	>100
Al	0,26	0,28	0,13
Ca	1,30	1,01	0,52
Cu	1,33	1,08	0,69
Fe ³⁺	0,45	0,42	0,26
Mn	0,88	0,78	0,42
Na	12,76	10,92	10,54
Zn	0,94	0,81	0,52
TR	0,35	0,48	0,20
As	3,71	1,14	0,49
Se	0,80	0,78	0,30

	Perm pH 2,1 ($\mu\text{m/s}$)	Perm pH 2,6 ($\mu\text{m/s}$)	Perm pH 3,1 ($\mu\text{m/s}$)
Mg	0,82	0,72	0,36
SO₄	0,85	0,77	0,17

Començant per la sal dominant, en els pHs on la membrana es trobava carregada positivament, el Mg^{2+} (0,82 i 0,72 $\mu\text{m/s}$) va tenir una permeabilitat lleugerament inferior que el sulfat (0,85 i 0,77 $\mu\text{m/s}$), ja que es va veure més rebutjat per l'exclusió de Donnan. En canvi, a pH 3,1, que està per sobre el PI, la membrana es trobava carregada negativament i per tant va presentar una permeabilitat cap al sulfat (0,17 $\mu\text{m/s}$) inferior a la del magnesi (0,36 $\mu\text{m/s}$).

Els ions trivalents (Al^{3+} , Fe^{3+} , TR^{3+}) són els que van presentar permeabilitats més baixes (<0,45 $\mu\text{m/s}$). L'exclusió dielèctrica va tenir un paper important al seu favor. Són els únics que van augmentar la seva permeabilitat en el canvi de pH 2,1 a 2,6. Com que la membrana es trobava menys carregada positivament, el seu efecte de repel·lir els ions positius es va veure reduït, i s'accentuà notablement en els trivalents. L'efecte que provocava aquesta diferència de càrrega va ésser més notòria que la diferència de rebuig que experimenta el sulfat en aquest canvi i la conseqüència en l'equilibri de l'electroneutralitat que produïa.

La resta de metalls divalents van seguir una tendència com la de tots els ions en general, de disminuir la seva permeabilitat mentre augmentava el pH. En comparació amb els trivalents, van presentar permeabilitats superiors ja que es veien menys rebutjats.

L'arsènic és el que va variar més (3,71-0,49 $\mu\text{m/s}$), ja que a mesura que augmentava el pH hi havia més presència de H_2AsO_4^- . A més, per sobre el PI es veia afavorit per l'exclusió de Donnan.

El sodi i el protó van tenir permeabilitats notablement superiors a la resta (la més petita del sodi és de 10,54 $\mu\text{m/s}$ i la del protó de 20,33 $\mu\text{m/s}$), ja que són monovalents i a més, per la seva mida permeaven amb més facilitat per mantenir el principi de l'electroneutralitat que altres cations més grossos. Cal destacar que el protó va ser l'únic ió que augmentava la permeabilitat quan també augmenta el pH, encara que també seguís una tendència de rebuig ascendent. Aquest succés pot ser causat per l'equilibri entre el HSO_4^- i el SO_4^{2-} (Eq. 4.26). A pH 2,1 la fracció d'hidrogensulfat respecte de sulfat total és força considerable (40%), i de tot el sulfat que permea, la quantitat d'hidrogensulfat és superior a la de SO_4^{2-} ja que per exclusió dielèctrica el divalent es veu més rebutjat. El fet que no permeï la mateixa quantitat de HSO_4^- i SO_4^{2-} implica que les seves concentracions no compleixin l'equilibri, la qual cosa suposa un desplaçament de l'equilibri de HSO_4^- cap a SO_4^{2-} i H^+ . Els H^+ generats per aquest desplaçament suposen una disminució del rebuig total de protons, que a pHs més elevats no es veu tan afectat ja que hi ha menys fracció d' HSO_4^- . El SDFM no té en compte tots aquests protons de manera que la diferència en el valor de permeabilitat es veu afectada per aquest motiu.

6.2.2. Experiments amb baixa presència de Fe

Després d'afegir H_2O_2 i pujar el pH de la dissolució provinent d'Aznalcóllar s'aconseguí reduir la concentració de ferro de 100ppm a 10ppm.

Com es veu en els resultats exposats a continuació, el rebuig que van presentar els soluts en tots els experiments amb baixa presència de ferro va disminuir considerablement respecte els experiments anteriors. L'efecte buscat no era aquest, sinó que era reduir la concentració d'un ió i que el rebuig d'aquest augmentés per haver-ne reduït la concentració, mentre que el de la resta es mantingués igual.

Les causes que hagin estat rebutjats un 10% menys en quasi tots els casos poden ser dues:

- La que hauria de ser més evident és que la membrana s'hagués fissurat en algun punt. Cal dir que la membrana usada era completament nova (se'n va usar una de nova per als primers experiments (amb ferro) i una altra per als segons (poc ferro)). Una hipòtesis de la disminució observada del rebuig dels soluts seria que, a l'afegir peròxid d'hidrogen a la dissolució, la presència d'aquest hagués malmès la membrana, encara que es deixés passar un dia entre l'addició i la seva posada en marxa.
Tot i això, es manté com una hipòtesi poc viable, ja que els valors del flux es mantenen en el mateix rang i si hagués quedat trencada els valors haguessin augmentat considerablement. A més a més, la manca de fissures ve confirmada pel fet que els valors de permeabilitat abans i després d'una neteja eren similars.
- La segona hipòtesi que es planteja es fonamenta en l'efecte de la doble capa dielèctrica. Aquest efecte, explicat en els fenòmens de transport, podria ser produït per l'addició de NaOH per pujar el pH i així precipitar el ferro. A l'augmentar la concentració de Na^+ , de 80 a 300 ppm, la concentració de ions totals varia, essent més gran. Això podria haver causat aquest efecte de doble capa elèctrica, que disminueix l'efecte de rebuig causat per la càrrega de la membrana, deixant el pas dels ions més lliure.

Tot i així, cal remarcar que l'origen d'aquesta disminució de rebuig no es coneix amb tota seguretat i que s'han plantejat aquestes hipòtesis per trobar-ne una possible justificació.

Si s'hagués disposat de més temps s'haguessin pogut repetir els experiments, de manera que una comparació dels experiments replicats podria confirmar si els rebuigs es van deure a la primera o segona hipòtesi.

6.2.2.1. Evolució del rebuig en funció del flux de permeat a pH 2,6

A la Figura 56 es mostren els rebuigs dels elements obtinguts per a la dissolució amb baixa concentració de Fe a pH 2,6.

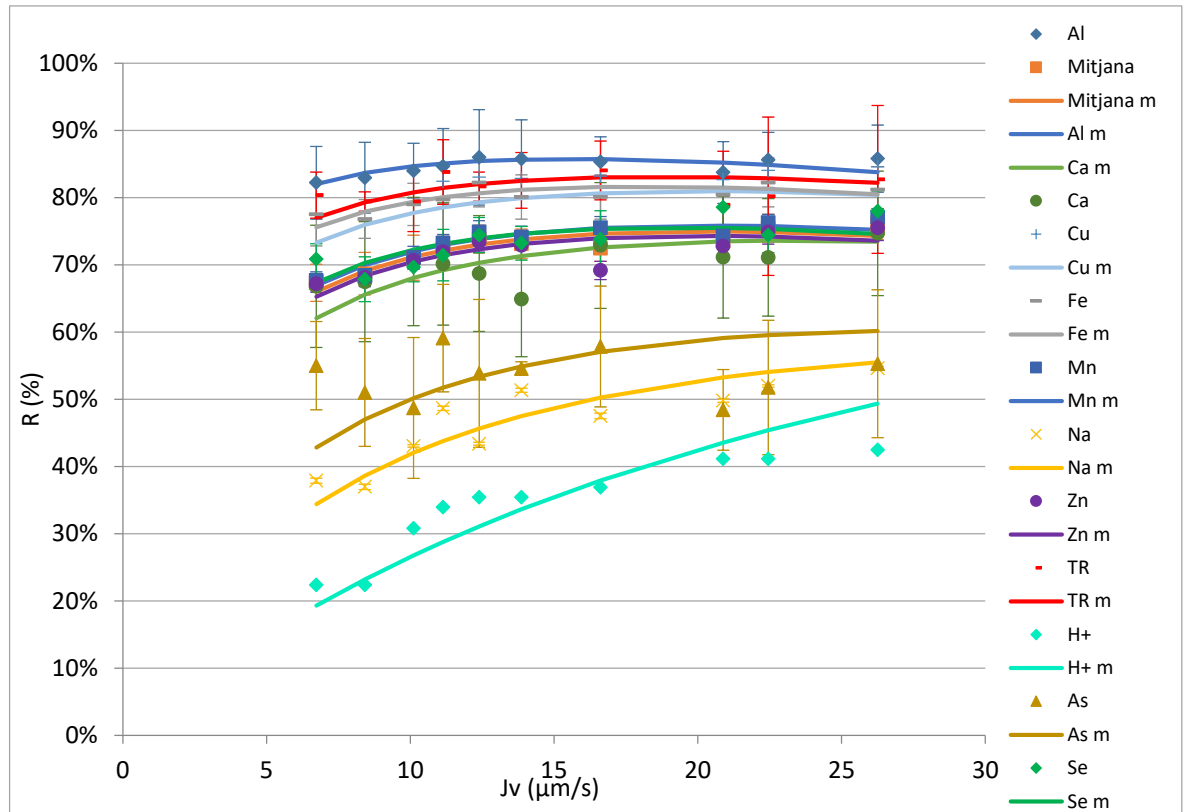


Figura 56. Rebuig dels elements en funció del flux (Jv) a pH 2,6 amb baixa presència de ferro.

En primer lloc, com s'ha comentat amb anterioritat, tots els soluts es van veure menys rebutjats que en els casos anteriors.

Els ions de sulfat i d'arsènic es trobaven d'igual forma que les de l'apartat 6.2.1.1, ja que van ser al mateix pH.

El rebuig més elevat (80-87%) el van presentar l' Al^{3+} , Fe^{3+} i TR^{3+} ja que són elements trivalents, mentre pels divalents va ser de 65-77%. A més, els ions monovalents Na^+ i H^+ van tenir valors de 20-55%. Aquestes tendències, diferents entre elles van ser causa de l'exclusió dielèctrica.

El compost dominant, mitjana en el gràfic, també té un rebuig inferior (65-77%).

Per a l'arsènic i el seleni també disminueix a 49-60% i 65-79%, respectivament.

6.2.2.2. Factor de concentració i rebuig en funció del permeat recuperat a pH 2,6

A la Figura 57 és representa l'evolució del rebuig en funció del percentatge recuperat fins un 50%.

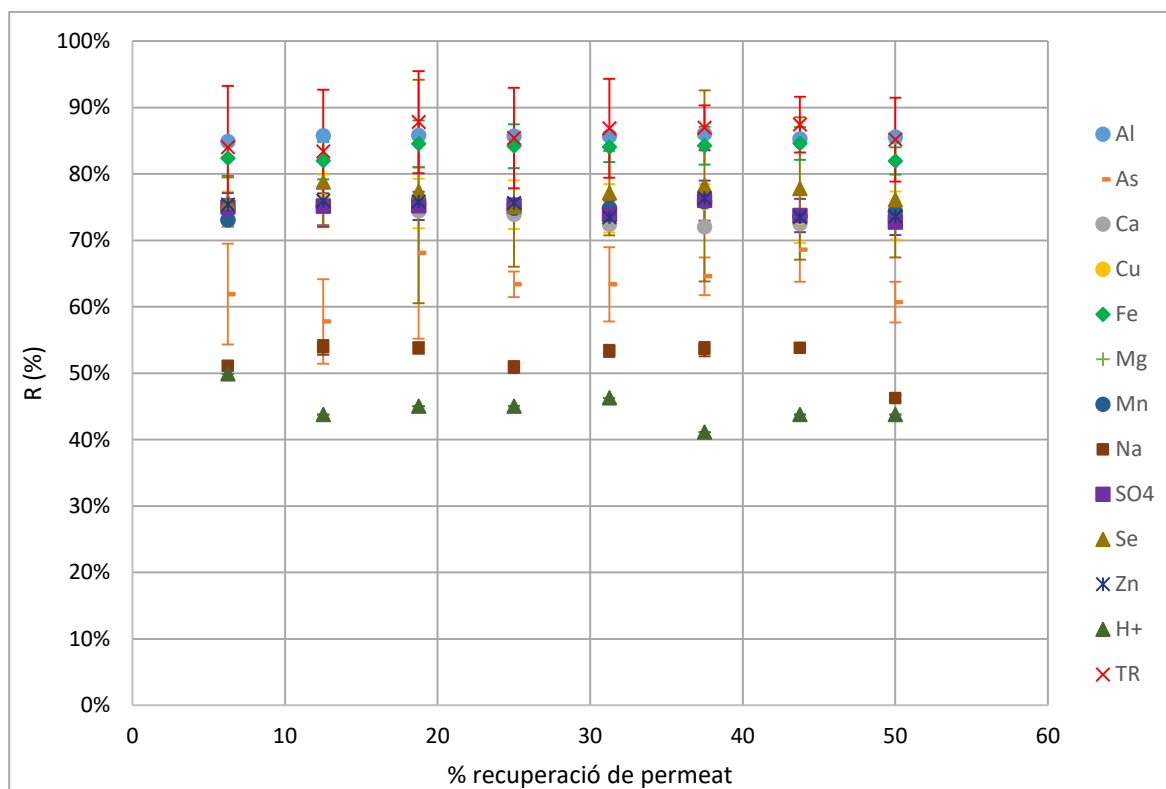


Figura 57. Rebuig en funció del % de recuperació de permeat a pH 2,6 amb baixa presència de ferro.

Com es pot veure, el rebuig per a tots els soluts es manté quasi constant quan augmenta el permeat recuperat.

El Na^+ i l' H^+ van mantenir la mateixa tendència que en l'experiment 4. Els metalls foren rebutjats un 10% menys aproximadament, essent els més rebutjats els trivalents.

A la Figura 58 es representa el FC en funció del percentatge de permeat recuperat.

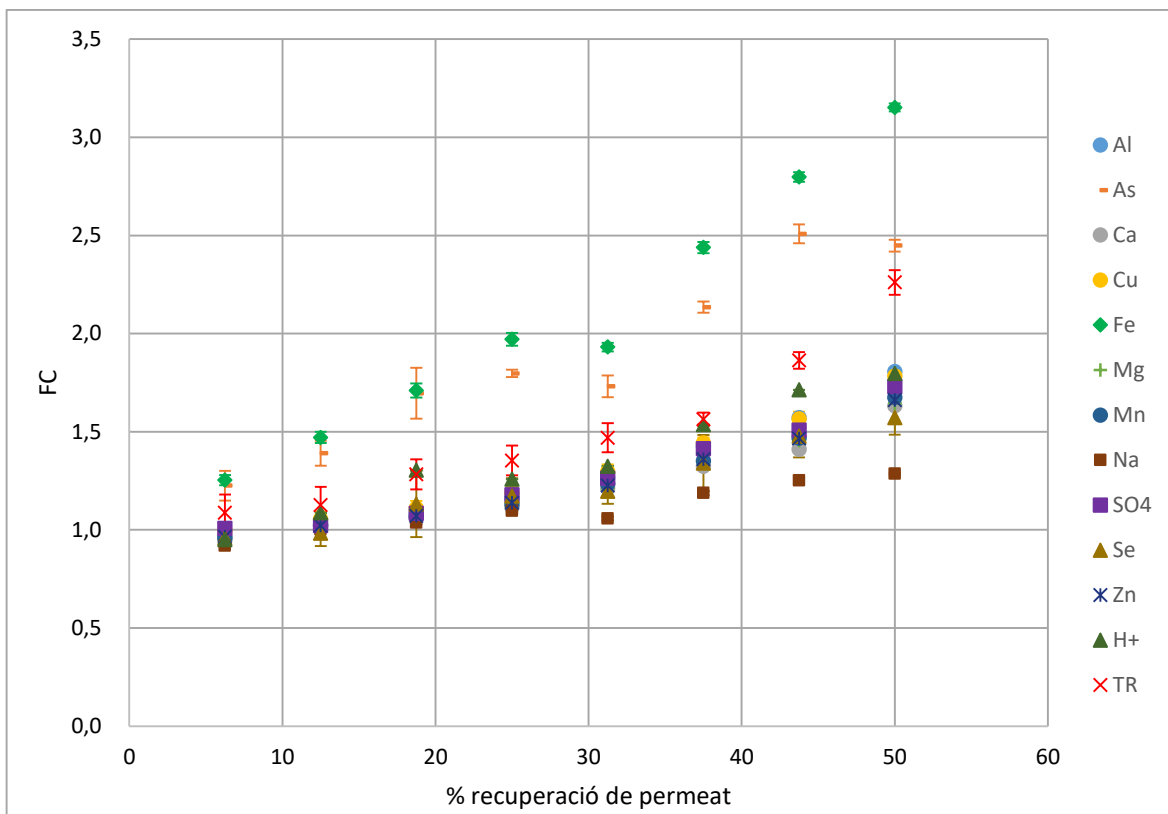


Figura 58. FC en funció del % de recuperació de permeat a pH2,6 amb baixa presència de Fe.

El FC va augmentar per a tots els ions a mesura que s'anava traient el permeat. La majoria dels ions divalents van presentar un FC d'entre 1,6-1,8 per als percentatges de recuperació de permeat més alts. En aquest cas el Fe va presentar un FC molt superior (de fins a 3) a la resta. Al ser un metall trivalent, el seu rebuig és superior a la resta i es veu més concentrat. El fet que es diferenciï tant dels altres trivalents podria deure's a error analític en la mostra inicial.

6.2.2.3. Evolució del rebuig en funció del flux de permeat a pH 2,1

A la Figura 59 es mostren els rebuigs dels elements obtinguts per a la dissolució amb baixa concentració de Fe a pH 2,1.

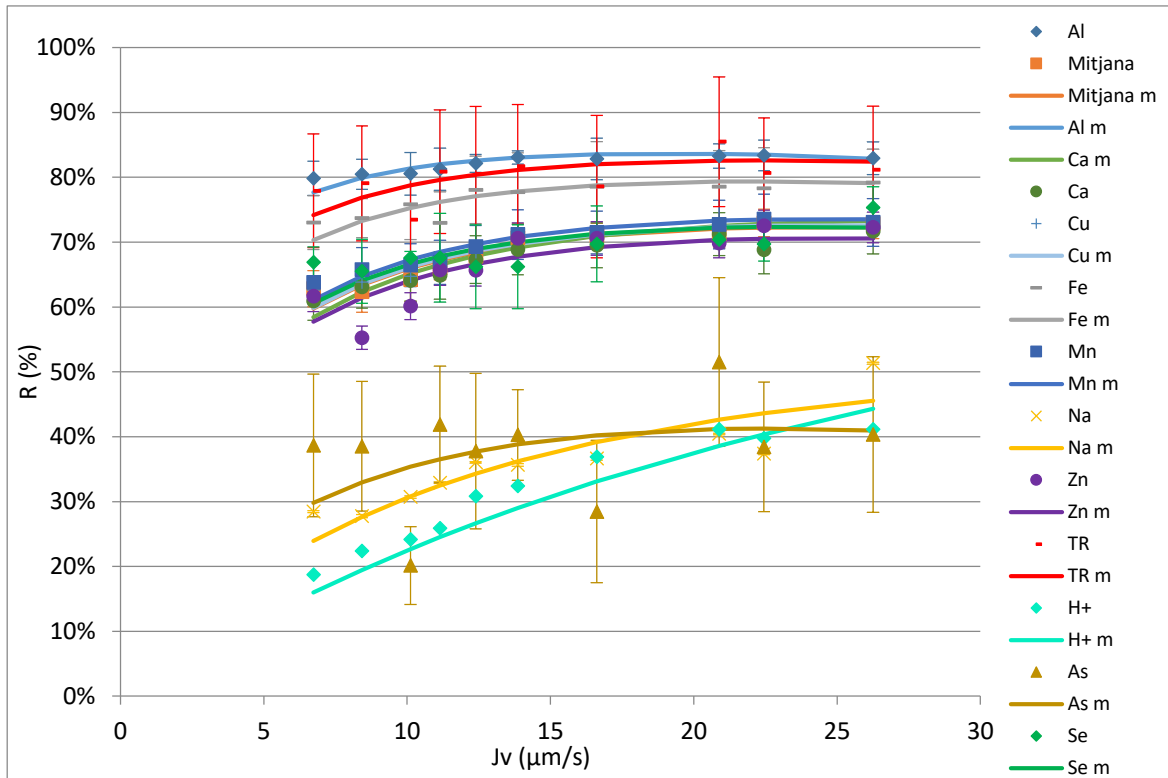


Figura 59. Rebuig dels elements en funció del flux (J_v) a pH 2,1.

Es va observar com altre cop els rebuigs dels diferents soluts són inferiors que en la rèplica amb Fe (experiment 5). No obstant això, els rebuigs van seguir la mateixa diferenciació que abans: els trivalents van ser més rebutjats 75-83% que els divalents (60-75%), i aquests més que els monovalents (20-40%).

En aquest cas l'arsènic, pel qual en aquest pH la forma predominant és, com s'ha dit amb anterioritat, l'espècie neutra (H_3AsO_4), presenta un rebuig molt baix (30-40%) degut a la seva forma majoritària.

6.2.2.4. Evolució del rebuig en funció del flux de permeat a pH 3,1

A la Figura 60 es mostren els rebuigs dels elements obtinguts per a la dissolució amb baixa concentració de Fe a pH 3,1.

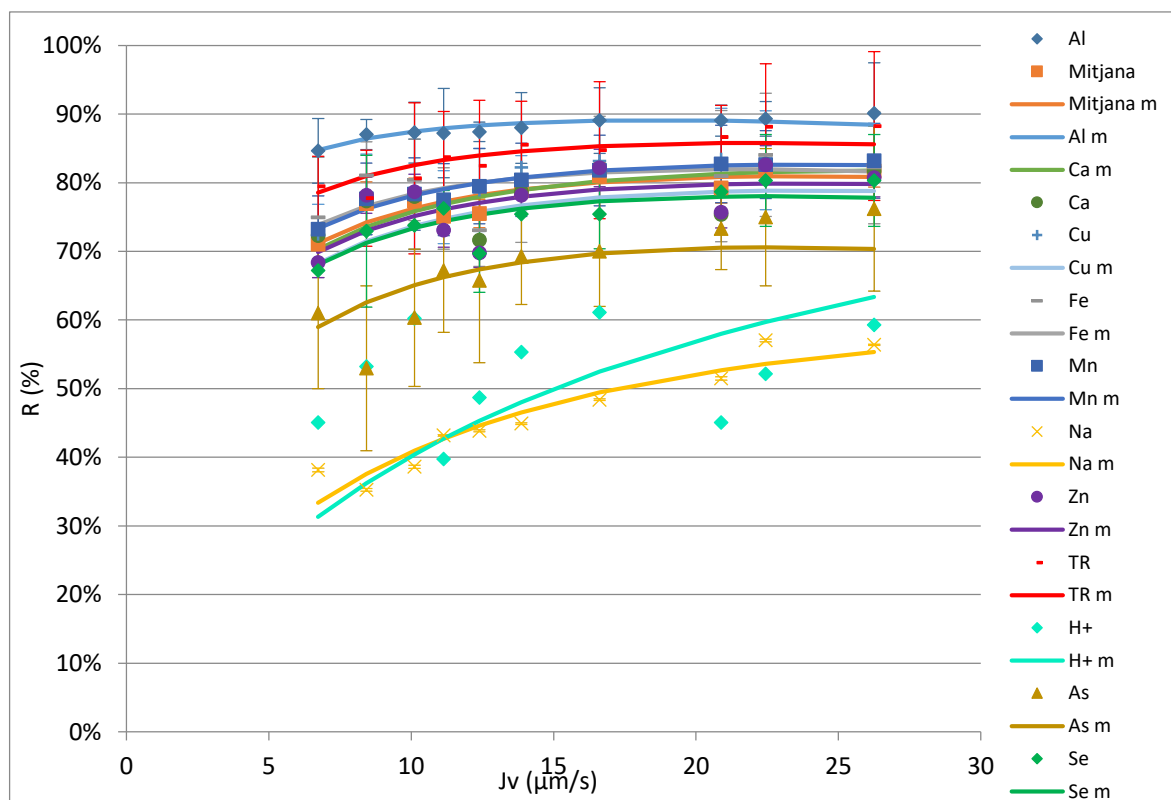


Figura 60. Rebuig dels elements en funció del flux (J_v) a pH 3,1 amb presència de Fe.

Es va observar una davallada en el rebuig respecte de l'experiment 6.

D'igual manera que succeïa als assajos amb alt contingut de ferro, a pH 3,1 els rebutjos van ser superiors que a pHs baixos. Els motius d'aquest succés són els mateixos que s'han explicat a l'apartat 6.2.2.4.

El rebuig dels metalls trivalents (80-90%) es va diferenciar dels divalents (70-82%) i aquest dels monovalents (35-60%).

L'arsènic, en forma predominant ($H_2AsO_4^-$) va tornar a diferenciar-se clarament dels monovalents degut a la càrrega, que per l'exclusió de Donnan veu augmentat el seu rebuig respecte a altres pHs.

Els ions H^+ i Na^+ van presentar rebuigs similars. Encara que la corba del protó representada pel model SDFM fos superior a la del sodi, la realitat és que els punts experimentals del H^+ es troben força allunyats de la seva corba.

6.2.2.5. Comparació del rebuig per a la dissolució amb baix contingut de Fe

A la Figura 61 s'observa un diagrama de barres en el que es compara el rebuig presentat per cada element als diferents pHs en les dissolucions amb baixa presència de Fe. El recull es va fer capturant els valors per a la TMP (30 bars) on es van obtenir els rebutjos més elevats.

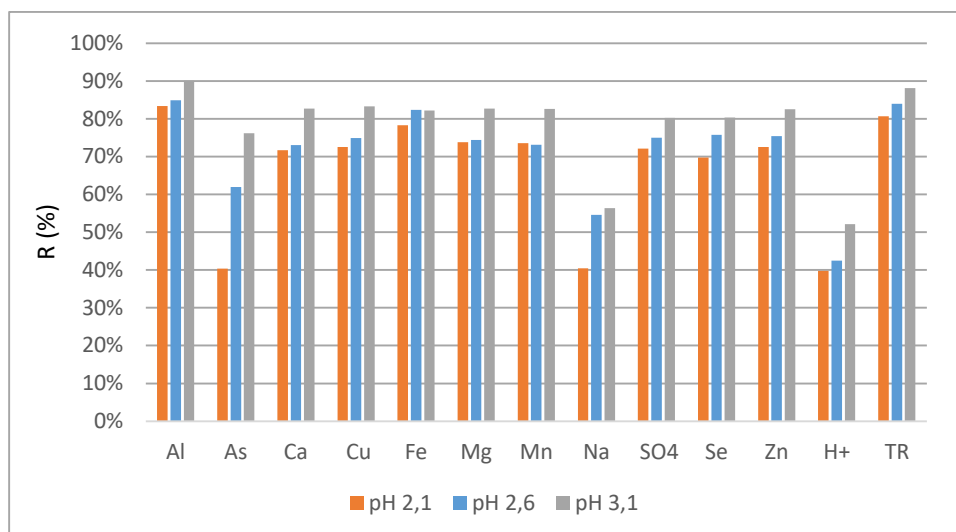


Figura 61. Rebuig a diferents pHs a la TMP òptima.

Encara que tots els rebutjos van ser menors als que s'aprecien en la Figura 55 la tendència d'augment dels rebuigs va ser la mateixa. Els motius d'aquest comportament ja s'han comentat amb anterioritat.

6.2.2.6. Permeabilitats segons el SDFM

Amb l'ajut del SDFM es va obtenir la permeabilitat de la membrana per a cada ió de la dissolució amb poc contingut de ferro. Els resultats queden recollits en la Taula 10:

Taula 10. Permeabilitats dels ions segons el SDFM.

Compost	Perm pH 2,1 ($\mu\text{m/s}$)	Perm pH 2,6 ($\mu\text{m/s}$)	Perm pH 3,1 ($\mu\text{m/s}$)
H ⁺	34,16	29,10	17,07
Al	1,28	0,93	0,88
Ca	3,62	3,02	2,34
Cu	3,30	1,72	2,50
Fe ³⁺	1,98	1,45	1,36
Mn	3,13	2,34	1,93
Na	18,00	10,79	12,91
Zn	3,59	2,51	2,29
TR	1,65	1,35	1,43
As	12,18	7,72	3,35
Se	3,43	2,35	2,22
Mg	3,31	2,44	2,15
SO ₄	3,59	2,54	1,95

Respecte als experiments amb alt contingut de ferro, en conseqüència al augment de rebuig en els de baix contingut de Fe, la permeabilitat de tots els elements va augmentar en els segons.

Generalment els soluts van seguir la mateixa tendència per a les dissolucions amb alt i baix contingut de ferro, la permeabilitat va augmentar quan també ho feia el pH.

Per als ions que conformen la sal dominant (Mg^{2+} i SO_4^{2-}) es va observar el mateix: a $\text{pHs} < \text{PI}$ el Mg^{2+} va presentar una permeabilitat inferior (3,31 i 2,44 $\mu\text{m/s}$) que el sulfat (3,59 i 2,54 $\mu\text{m/s}$), mentre que a pH 3,1 va succeir el contrari (1,95 $\mu\text{m/s}$ va presentar el sulfat, 2,15 $\mu\text{m/s}$ el magnesi). La càrrega de la membrana esdevé negativa en pujar el pH a 3,1 i és el motiu d'aquest esdeveniment.

Els ions trivalents (Al^{3+} , Fe^{3+} , TR^{3+}) són els que presenten permeabilitats més baixes (<1,98 $\mu\text{m/s}$), seguits dels metalls divalents (<3,62 $\mu\text{m/s}$), d'acord amb l'exclusió dielèctrica.

El rebuig de l'arsènic varia considerablement (12,18-3,35 $\mu\text{m/s}$). Aquesta variació va ser ocasionada per les mateixes raons que en la dissolució que contenia més ferro, per com varia la forma predominant, a pHs baixos (2,1 i 2,6) era de càrrega neutre (H_3AsO_4) mentre que a pHs més elevats (3,1) era monovalent negativa (H_2AsO_4^-), a més en aquest últim cas el rebuig es veia afavorit per l'exclusió de Donnan.

El sodi i el protó van tornar a presentar les permeabilitats més altes (34,16 i 18,00 $\mu\text{m/s}$, respectivament), ja que són els principals elements encarregats de mantenir el principi de l'electroneutralitat.

7. Anàlisi de les membranes

En aquest apartat es resumeix les anàlisis que es van dur a terme en les membranes usades en aquest projecte. Les tècniques que s'han utilitzat són: SEM, XPS i IR. El funcionament d'aquests aparells ha quedat detallat breument en l'apartat 5.5.

7.1. SEM

El SEM permet veure la morfologia i els elements que conté la mostra. És per això que es van analitzar les dues membranes (DK i Duracid) verges posant especial atenció en la morfologia i gruix de la capa activa.

Per analitzar-les es va efectuar una fractura fràgil en un bany de N₂ líquid i es van metal·litzar amb platí/pal·ladi.

DURACID

En la Figura 62 s'observa la capa activa de la membrana verge i en la Figura 63 els pics corresponents als elements que la conformen.

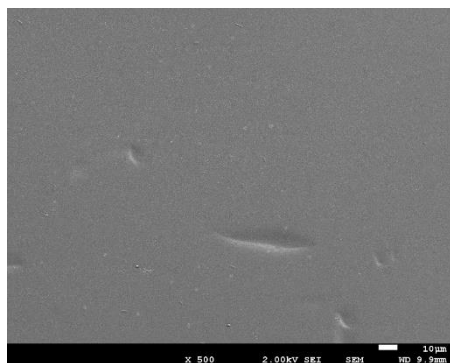


Figura 62. Capa activa de la membrana Duracid. Vista: Planta. x50 augments.

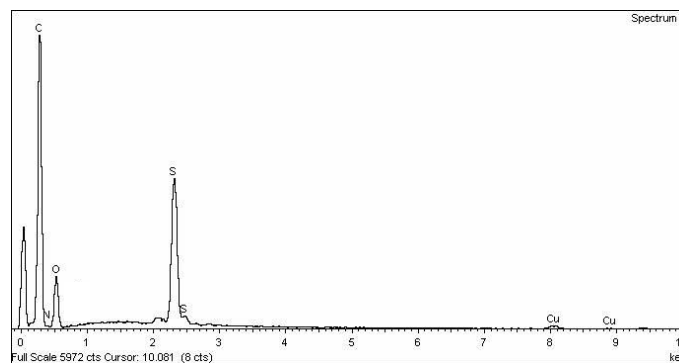


Figura 63. Espectre SEM de la capa activa Duracid.

La rugositat visible a la Figura 62 es va crear al ser manipulada amb les pinces o al fracturar-la, doncs hauria de ser una superfície totalment llisa. L'espectre dels electrons rebotats de la mostra van indicar la seva composició. Va presentar un pic més elevat que la resta, aquest feia referència al C, mentre que els altres pics corresponien al N, O i S.

Les següents figures (Figura 64, 65, 66 i 67) són imatges de la vista lateral de la membrana fracturada:

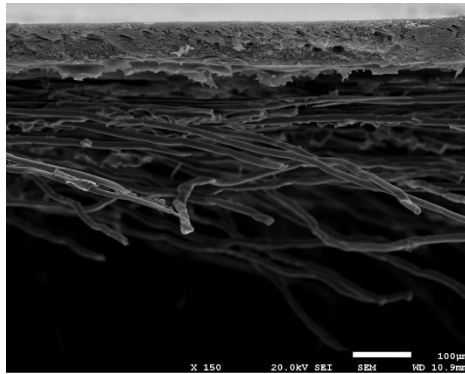


Figura 64. Vista lateral Duracid. x150 augments.

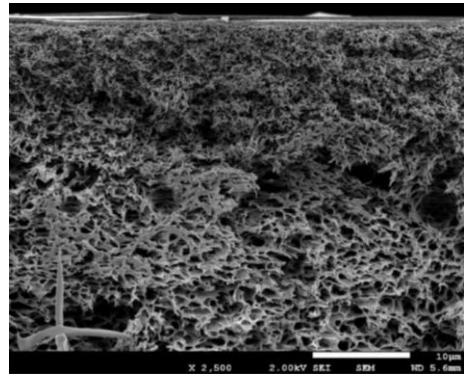


Figura 65. Vista lateral Duracid. x2500 augments.

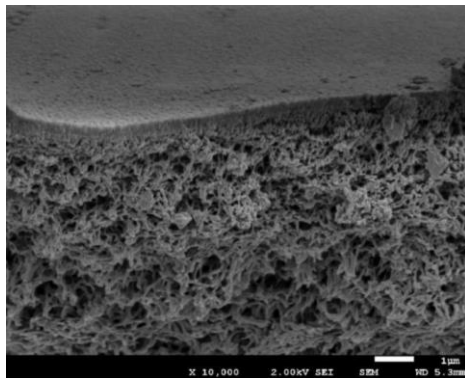


Figura 66. Vista lateral Duracid. x10000 augments.

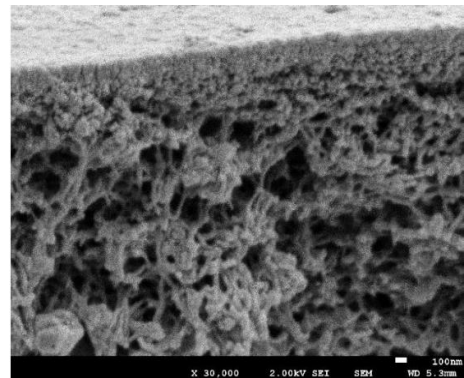


Figura 67. Vista lateral Duracid. x30000 augments.

Les imatges van de menys a més augments, apropant-se cada cop més a la capa activa. La Figura 64 va oferir una vista general on es van apreciar dues capes. Una capa de polièster trobada en forma de teixit (amb fils visibles) que té la funció d'augmentar la resistència mecànica. La segona capa, ampliada en les figures 65 i 66, és de polisulfona. Per últim es va distingir una fina línia prop de la superfície Figura 67, que va ser la que aportava les propietats de selectivitat a la membrana i està feta amb una capa activa de 100nm de gruix d'un compost de polisulfonamida. A les diferents imatges es veu com varia la densitat fins a arribar a la capa activa, que es presentava molt densa.

DK

L'aspecte visual de la capa activa de la membrana DK era molt similar a la Duracid per la qual cosa es va decidir no incloure el punt de vista de la planta ni els pics obtinguts (referents al C, N, O i S) ja que presentaven els mateixos. Encara que la DK la capa activa sigui de poliamida i no polisulfonamida els electrons que surten rebotats no només són els de la superfície, sinó també els de sota la superfície, on hi ha una capa de polisulfona, de mode que sempre s'observa el S present en aquesta capa.

Tot i que la vista lateral de la membrana verge, en la que es veia el gruix, fos també similar, s'han inclòs algunes imatges a diferents augments (Figura 68, 69, 70 i 71):

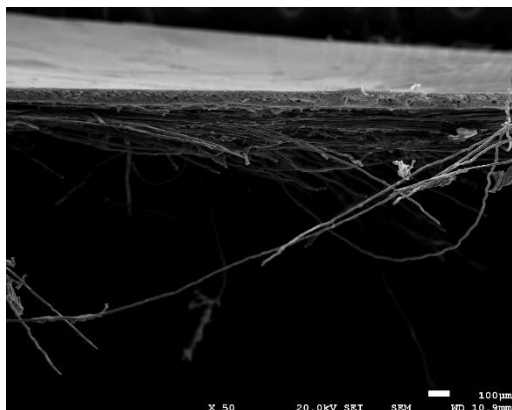


Figura 68. Vista lateral DK. x50 augments.

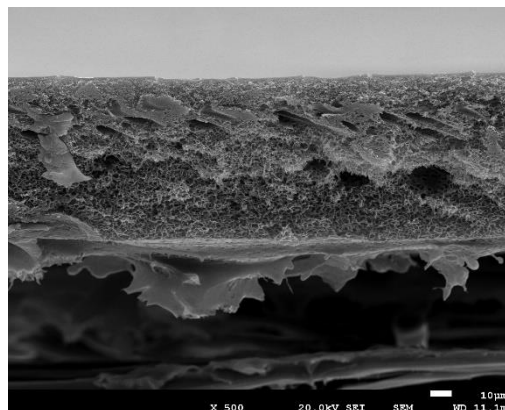


Figura 69. Vista lateral DK. x500 augments.

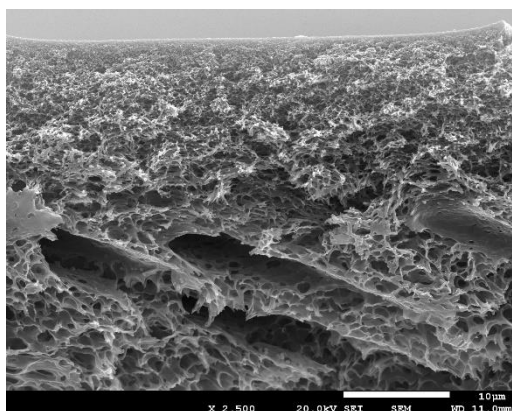


Figura 70. Vista lateral DK. x2500 augments.

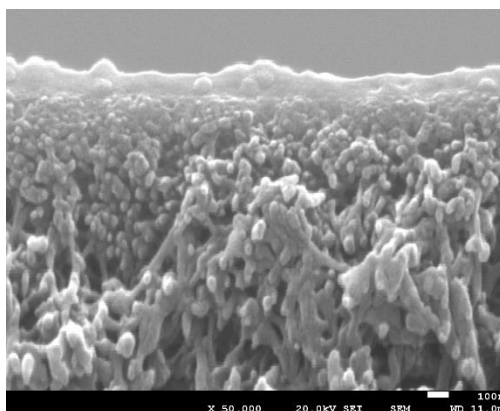


Figura 71. Vista lateral DK. x50000 augments

Les imatges van de menys a més augments, apropant-se cada cop més a la capa activa. S'observa la mateixa distinció de capes que en la Duracid, encara que la capa activa es tracti d'un compost diferent. Destacar la Figura 71 en la que s'observa clarament la capa activa. També afegir que es veu moguda o borrosa pel moviment de les cadenes polimèriques i la sobrecàrrega en un punt concret de la mostra a tants augments, per això el resultat no és de tan bona resolució com la resta.

7.2. XPS

L'anàlisi per XPS permet veure la composició de només la capa activa de la membrana, la quantitat percentual que hi ha de cada element i els tipus d'enllaç. Això va servir per veure si realment els polímers que conformen la capa activa eren els esmentats en els apartats anteriors.

DURACID

A la Figura 72 s'observa l'espectre proporcionat per l'anàlisi XPS, on s'observen pics d'O, N, C i S, fet que suggereix que la membrana és una polisulfonamida.

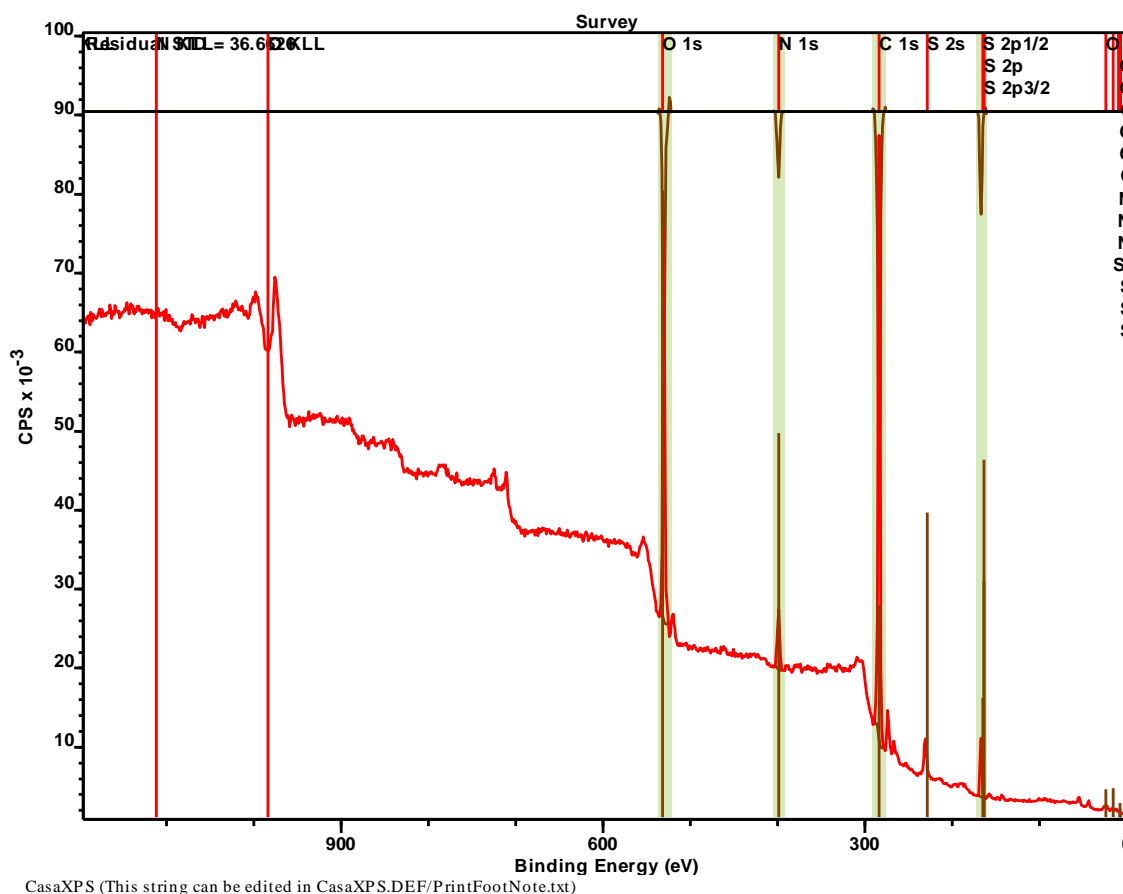


Figura 72. XPS Duracid.

Separant el pics d'aquests elements se'n va poder saber la composició (veure Taula 11). La proporció S/N va ser pràcticament 1. Sabent aquesta proporció es pot suposar que es tracta d'una polisulfonamida on quasi cada S es troba enllaçat amb el N. A més es troben enllaços del tipus $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ o $\text{SO}_2\text{-N}$.

Taula 11. Composició percentual de la membrana Duracid.

C 1s %	N 1s %	O 1s %	S 2p %
76,01	4,79	14,35	4,85

DK

A la Figura 73 s'observa l'espectre proporcionat per l'anàlisi XPS amb la presència de C, N i O.

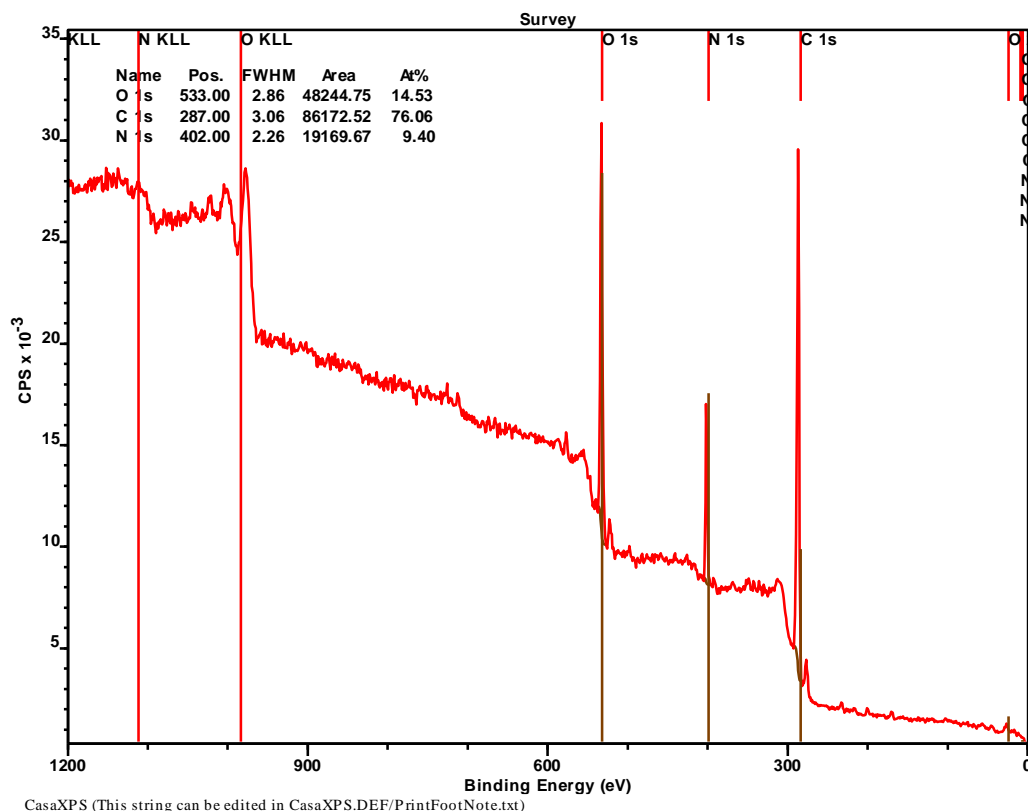


Figura 73. Espectre de l'anàlisi per XPS de la membrana DK.

La composició percentual de la membrana es mostra a la Taula 12. Això confirma que es tractava d'una poliamida, on existeixen enllaços del tipus N-C=O, característic d'una amida.

Taula 12. Composició percentual de la membrana DK.

C 1s %	N 1s %	O 1s %
76,07	9,40	14,53

7.3. IR

Es va fer una anàlisi IR de les dues membranes verges per observar els tipus d'enllaços que presentaven. L'IR és una anàlisi d'irradiació infraroja que travessa tota la superfície de manera que el senyal emès correspon quasi en la seva totalitat a la capa intermèdia de la membrana. Encara que d'igual manera que per a l'anàlisi SEM es veïés la composició de polisulfona, que està unida a la capa activa, amb aquesta anàlisi es van poder veure els tipus d'enllaç.

A la Figura 74 es pot observar l'espectre IR de les dues membranes. Es representa la transmissió (%) en funció de la longitud d'ona (cm^{-1}).

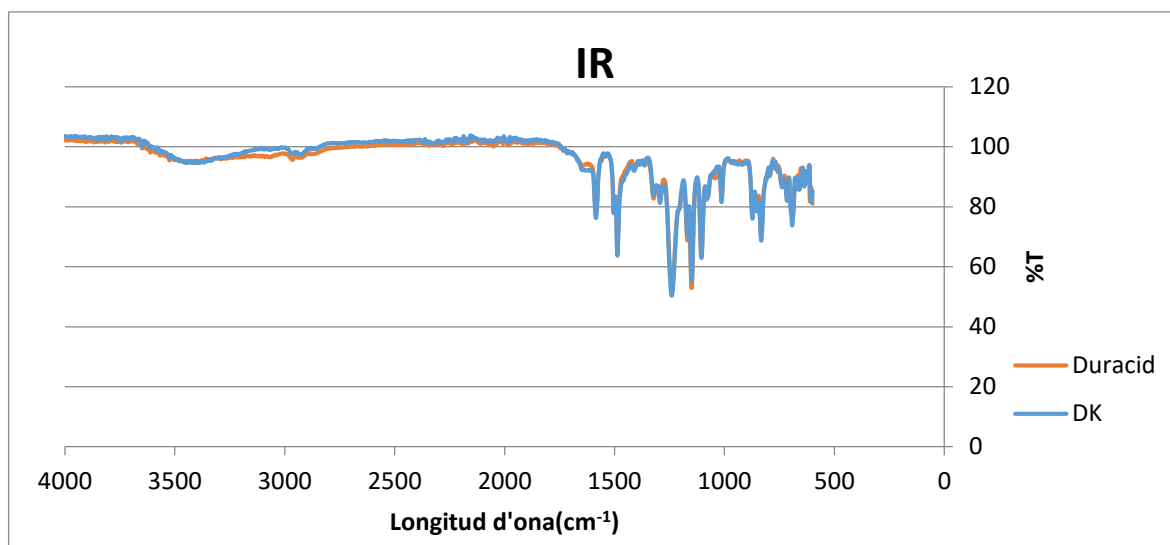


Figura 74. IR de les membranes Duracid i DK.

Els pics que van presentar els dos espectres eren els enllaços principals de la membrana. Com es pot observar, les dues membranes van emetre quasi el mateix senyal, encara que la capa activa fos diferent. Aquest últim fet va quedar demostrat amb l'anàlisi per XPS. Els pics d'interès i els enllaços corresponents es troben recollits en la Taula 13, on es demostra que en ambdós casos la capa intermèdia i majoritària és de polisulfona.

Taula 13. Pics d'interès obtinguts per IR.

Pics (cm ⁻¹)	Rang	Enllaç característic
1587 1504	1600-1500	C=C (en compostos aromàtics)
1484	135-1470	CH ₂ , CH ₃
1240	1300-1000	O-C (en carboxílics i derivats)
1149	1170-1130	O=S=O (en solfones)
1080 1013	1120-1030	C-C (en compostos aromàtics)

8. Precipitats formats

Al llarg de l'experimental es van generar precipitats, ja sigui per a les aigües sintètiques o per a les de mines. Se separen en dos apartats segons la planta en que s'han generat.

Es van analitzar tots els precipitats per microscopi electrònic d'escombrada (SEM). Totes les mostres es van assecar a 40°C durant tota la nit i es van metal·litzar amb platí/pal·ladi.

8.1. Planta de membrana en espiral

Després d'uns dies de fer l'experimental en la planta de membrana en espiral es va observar la formació d'un precipitat en el fons de les mostres de rebuig de l'experiment en circuit obert per a les aigües sintètiques. A la Figura 75 es mostra el precipitat d'aspecte blanquinós format al fons de la mostra.



Figura 75. Precipitat format en les mostres més concentrades.

Es va posar en una placa de vidre per assecar-lo i la pols obtinguda es va analitzar per SEM amb l'objectiu de veure la seva morfologia i composició. En les Figures 76, 77 i 78 es veu la seva morfologia.

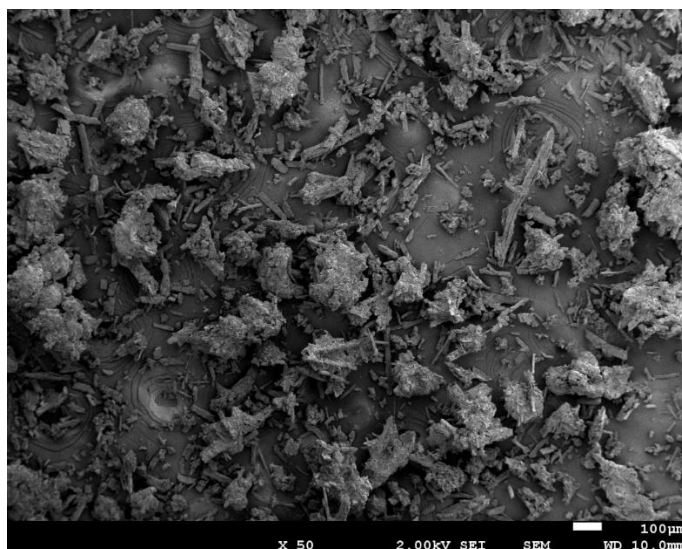


Figura 76. Precipitat format en el concentrat de la dissolució sintètica. x50 augments

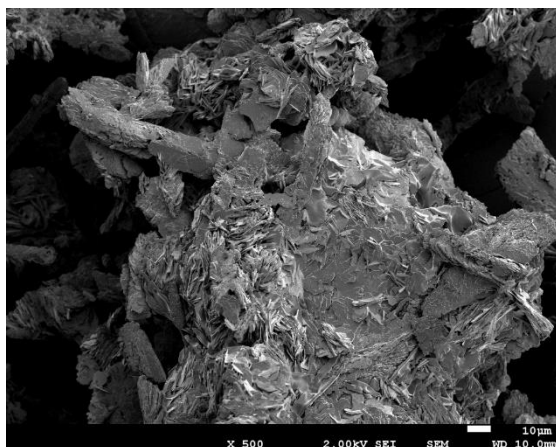


Figura 77. Precipitat format en el concentrat de la dissolució sintètica. x500 augments.

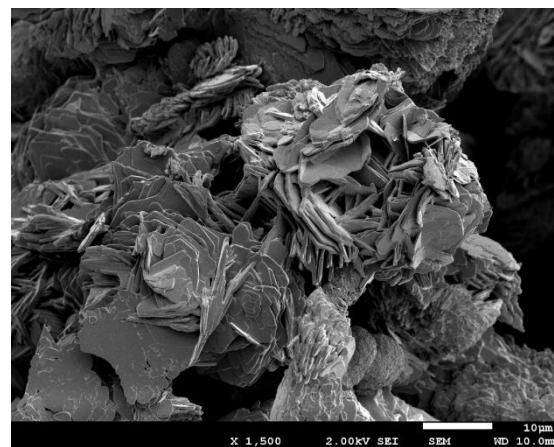


Figura 78. Precipitat format en el concentrat de la dissolució sintètica. x1500 augments.

Com queda demostrat amb les imatges, el precipitat va adoptar varies formes diferents, cosa que va fer pensar que es tractava d'una mescla de diferents precipitats. En la Taula 14 queda recollida la composició.

Taula 14. Composició del precipitat format en el concentrat de la dissolució sintètica.

Element	O	Na	S	Ca	Fe	Cu	Zn	As
Percentatge en massa (%)	55,40	2,89	20,42	4,71	13,06	1,23	1,20	1,07

A partir dels resultats i la morfologia tan heterogènia observada, va quedar demostrat que el precipitat era una mescla de sulfats, principalment de ferro, calci i sodi.

En la membrana Duracid també es van produir altres precipitats que es van observar al analitzar la membrana usada. Aquests precipitats eren els que no es van eliminar amb les neteges d'aigua desionitzada a alta pressió.

A la Figura 79 l'espectre on destaquen els pics dels elements que presenta el precipitat adherit a la membrana i en les Figures 80 i 81 es veu la seva morfologia.

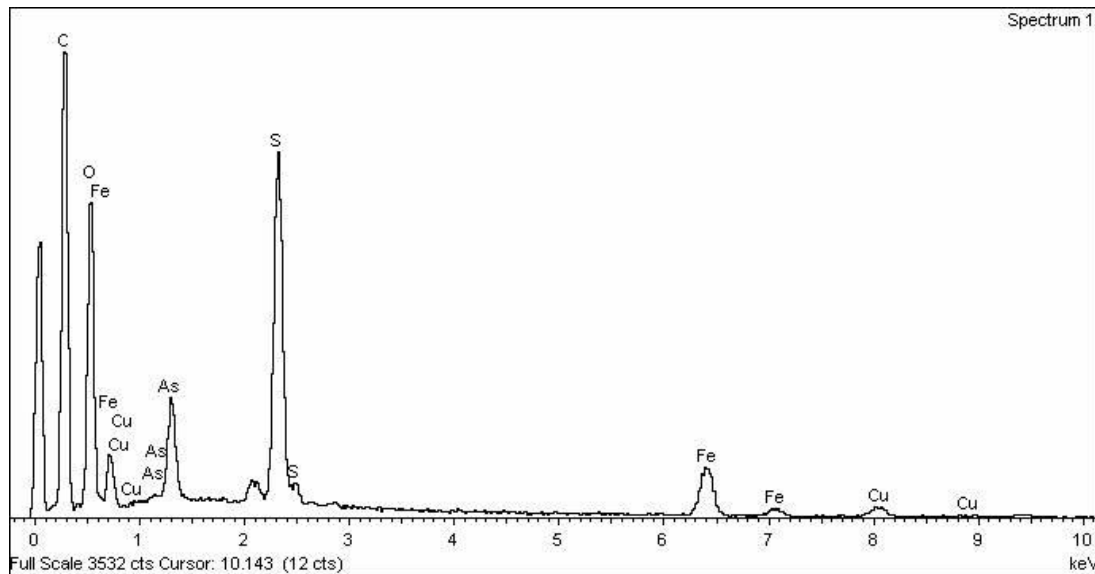


Figura 79. Espectre del precipitat format en la membrana Duracid.

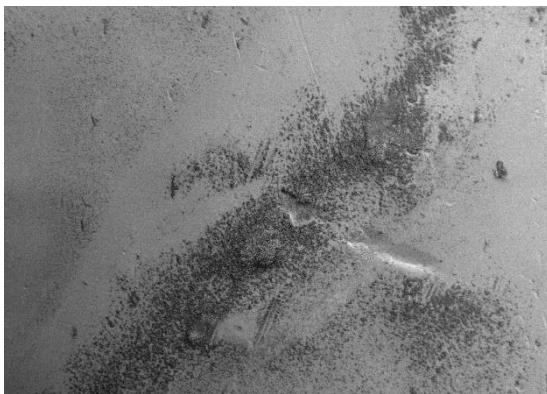


Figura 80. Precipitat format en la membrana Duracid.
x50 augments.

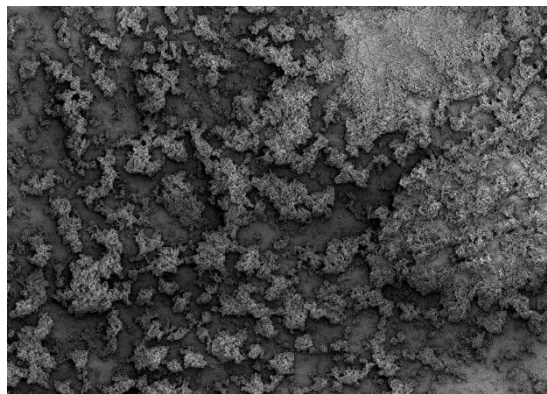


Figura 81. Precipitat format en la membrana Duracid.
x500 augments.

Cal dir que a 50 augments, que donava una imatge força general de la membrana, es va veure força quantitat de precipitat. Tot i que el precipitat no presentés la mateixa morfologia que l'aparegut en el concentrat, l'espectre va confirmar la presència de Fe, S, As i Cu. El Fe i el Cu eren els metalls més concentrats i amb el pic tant elevat que presentà el S i O es va afirmar que els sulfats d'aquests metalls van ser els que van quedar adherits a la membrana. La presència d'arsènic va ser conseqüència de la seva mida. Tot i que la concentració d'arsènic no fos gaire elevada, les seves dimensions van provocar que es quedés atrapat en els porus de la membrana.

8.2. Planta de membrana plana

Com s'ha comentat en altres apartats, inicialment la dissolució a tractar per la planta de membrana plana presentava partícules en suspensió i hi havia perill que aquestes fracturessin la membrana. Per

Aplicació de tecnologies de membranes de nanofiltració per a la recuperació de metalls d'aigües àcides d'indústries hidrometal·lúrgiques.

evitar-ho es van filtrar amb paper de filtre i se'n va guardar una mostra del sòlid. Aquest sòlid se'l va anomenar precipitat 1.

En les Figures 82 i 83 s'observa la morfologia d'aquest precipitat i en la Figura 84 dos espectres proporcionats per SEM.



Figura 82. Precipitat 1. x50 augments.

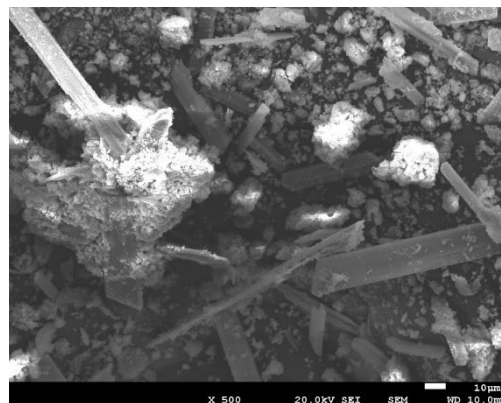


Figura 83. Precipitat 1. x500 augments.

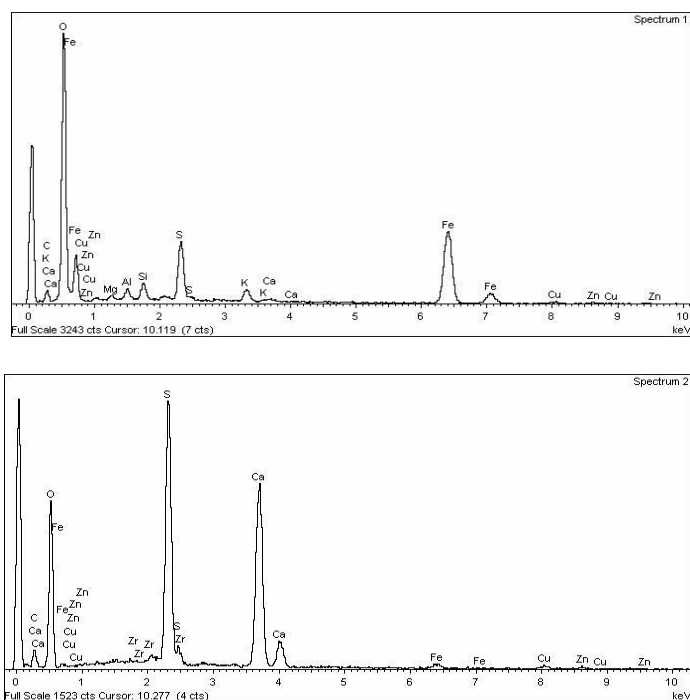


Figura 84. Espectres (1 dalt, 2 baix) SEM en punts de diferents lluminositat del precipitat 1.

En les imatges del precipitat 1 es van observar diferents punts de lluminositat. Els més lluminosos presentaven més Fe que els altres, que corresponien a una elevada concentració de Ca. La presència de sofre i oxigen en les dues mostres va demostrar que es tractava de sulfats de ferro i calci. També s'observà Al, Cu o Zn, però en menor quantitat.

El precipitat 2 fou el resultat del sòlid que es va formar al pujar el pH per primer cop a 3,1 per a realitzar l'assaig amb ferro en aquest pH. A la Figura 85 s'observa la morfologia d'aquest i a la Figura 86 l'espectre proporcionat per SEM.

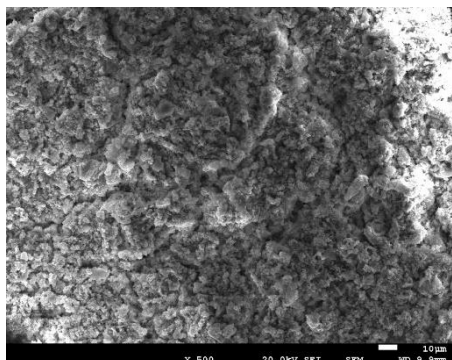


Figura 85. Precipitat 2. x500 augments.

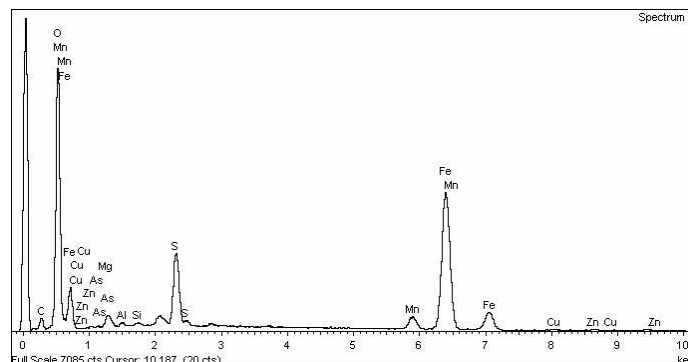


Figura 86. Espectre SEM del precipitat 2.

En el precipitat 2 es van observar cristalls més petits que en el precipitat 1. Segons l'espectre, aquests cristalls en el precipitat 2 eren de sulfat de ferro. És de destacar també l'aparició de manganès.

El precipitat 3, l'últim, va ser el que es va formar després del procés d'oxidació quan es va pujar el pH a 4 per a precipitar tot el Fe(III). Es va filtrar la dissolució i se'n va guardar el sòlid per a la seva posterior anàlisi.

A la Figura 87 s'observa la morfologia de l'últim precipitat filtrat i a la Figura 88 l'espectre proporcionat per SEM.

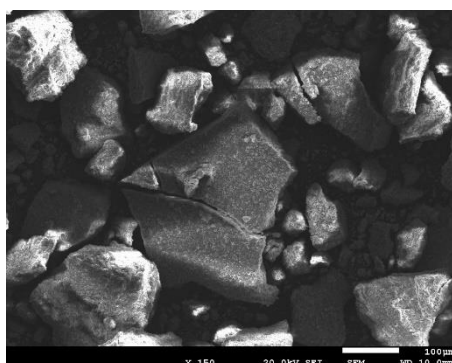


Figura 87. Precipitat 3. x150 augments.

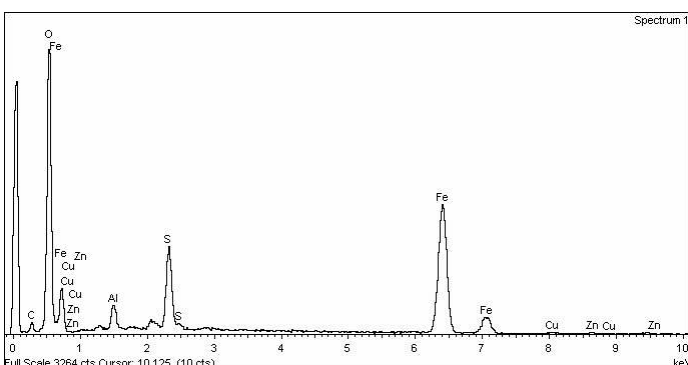


Figura 88. Espectre SEM del precipitat 3.

A l'espectre es va tornar a observar la presència de Fe, S i O, cosa que indicava que hi havia sulfat de ferro. Ara bé, també es va diferenciar un pic d'alumini, indicant que l'alumini precipita a 3,5 en forma d'hidròxid. La conseqüència d'això va ser que es reduís lleugerament la concentració en els experiments sense ferro.

Aplicació de tecnologies de membranes de nanofiltració per a la recuperació de metalls d'aigües àcides d'indústries hidrometal·lúrgiques.

Al igual que va succeir amb la Duracid, en la DK també van aparèixer precipitats incrustats en la capa activa.

- **Membrana usada pels experiments amb alt contingut de Fe**

A la Figura 89 es veu la morfologia del precipitat adherit a la membrana i a la Figura 90 l'espectre que presenta, on destaquen els pics dels elements d'aquest precipitat.

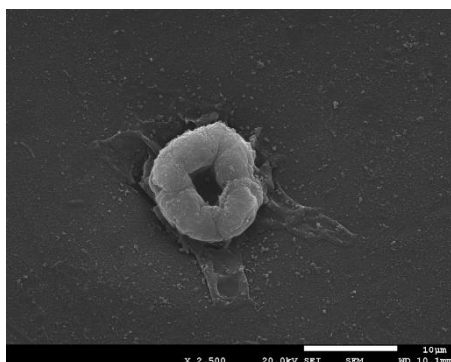


Figura 89. Precipitat format en la membrana DK. x2500 augments

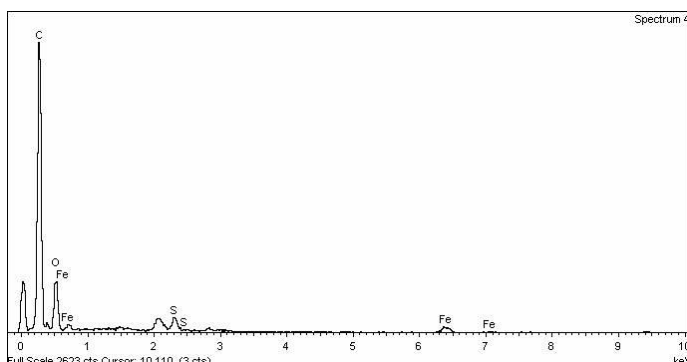


Figura 90. Espectre SEM del precipitat format en la membrana DK

Aquest precipitat en forma circular va presentar un espectre que indicava la presència de sulfat de ferro. El pic del carboni va quedar més diferenciat de la resta perquè el precipitat es trobava a sobre la superfície, i els pics pertanyien també en certa mesura a la composició de la membrana.

- **Membrana usada pels experiments amb baix contingut de Fe**

Tot i que es va agafar només una petita porció de la membrana, es realitza el SEM de la segona per comparar-la amb la primera i veure si va resultar danyada. Les imatges no van mostrar res que pogués semblar que la membrana quedés fissurada, tot i que al ser una petita mostra no s'examinés tota la superfície, sinó una part representativa. Malgrat no trobar res que justificués el trencament, va aparèixer un precipitat.

A la Figura 91 es veu la morfologia del precipitat adherit a la membrana i en la Figura 92 l'espectre que presenta on destaquen els pics dels elements d'aquest precipitat.

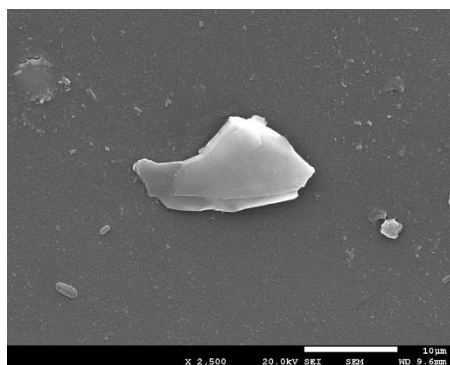


Figura 91. Precipitat format en la segona membrana DK. x2500 augments

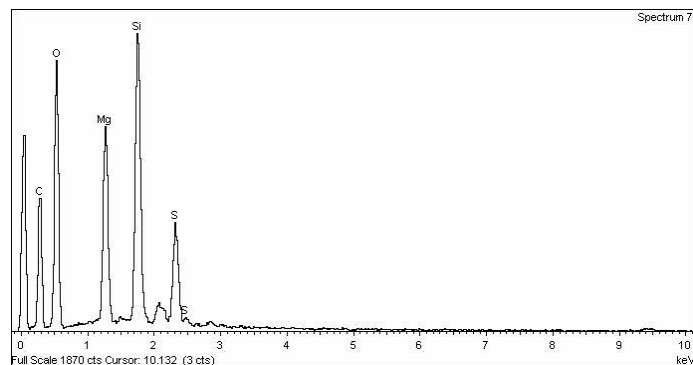


Figura 92. Espectre SEM del precipitat format en la segona membrana DK.

En aquest cas el precipitat presenta elements que no s'havien observat en la primera, com són el Mg i el Si. Que el Si no hagi estat esmentat prèviament es deu al baix contingut en què es trobava (<1 ppm), i per la qual cosa no ha estat un element objecte d'estudi.

9. Impacte ambiental

La tecnologia de membranes de NF és una eina que permet reutilitzar recursos que s'han considerat residus, contribuint en l'economia circular i reduint l'impacte ambiental. En aquest apartat és presenta l'impacte generat en aquest projecte, des de l'energia que s'ha consumit en les dues plantes pilot, com els residus produïts. Les dues plantes pilot porten en funcionament diversos anys, de manera que l'impacte generat en la seva construcció es negligeix.

És considerat l'impacte ambiental com l'efecte que produeix tota activitat humana sobre el medi ambient. Les accions poden provocar efectes col·laterals en el medi ambient, encara que els efectes cercats són positius a nivell global, els efectes secundaris generats en el procés poden resultar negatius [36].

Es considera medi ambient allò que forma el medi físic: medi biòtic i abiòtic; i el medi socioeconòmic. Dins del medi físic també es considera el que és visual. En aquest TFG, com que l'impacte paisatgístic ha estat nul, ja que la planta es troba ubicada dins el laboratori de la universitat, no s'ha tingut en compte [37].

En la Taula 15 es recullen tots els aspectes ambientals que s'han vist alterats, ja sigui positiva o negativament, i quin tipus d'impacte suposa (biòtic, abiòtic o socioeconòmic)[37].

Taula 15. Resum dels aspectes ambientals que es veuen alterats.

	Definició	Tipus d'impacte	Valoració
Emissions i abocaments	Totes aquelles substàncies emeses a l'entorn: gasos, partícules, líquids, etc.	Abiòtic	Negativa
Consum de recursos	Aigua i energia necessària per efectuar el procés experimental.	Socioeconòmic	Negativa
Productes i subproductes	Productes i subproductes químics generats.	Abiòtic, biòtic i socioeconòmic.	Positiva
Contaminació acústica	Sons i vibracions produïts per la planta.	Abiòtic	Negativa

Tot i que a la Taula 15 pugui semblar que l'impacte generat sigui negatiu, a efectes globals s'ha de remarcar que és positiu.

Per al primer tipus d'impacte (l'abiòtic), el tipus de contaminació més negatiu ha estat l'acústic. Les bombes usades produeixen un soroll i vibracions que han pertorbat el benestar del laboratori. En cas que s'escalés una planta industrial, seria un factor molt important a tenir en compte ja que influiria en els éssers vius de l'entorn.

Altres factors abiòtics que causen impacte ambiental són els abocaments dels productes i subproductes químics usats, així com l'aigua usada per a la neteja, que arrossega restes químiques que han quedat en el circuit de la planta. Encara que l'aigua usada presenti un impacte negatiu, és molt lleuger ja que la concentració de productes químics és molt baixa.

El corrent de permeat tindrà un efecte molt positiu ja que encara que el corrent sigui àcid, es troba molt més lliure de metalls i pot tornar a ser usat o d'altra banda abocat al riu després de pujar el seu pH. Suposa un impacte positiu pel medi abiòtic i biòtic, ja que s'evita l'abocament de l'aigua àcida contaminant al medi, amb la conseqüent contaminació del sòl, l'aigua i conseqüència el perjudici associat a la fauna i la flora.

Pel que fa a l'impacte socioeconòmic es veuen afectats positiva i negativament. La valoració positiva és perquè en la generació de productes i subproductes, es crearien llocs de feina i suposaria un avançament tecnològic considerable. D'altra banda l'efecte negatiu rau en el consum de recursos energètics necessaris per a la posada en marxa.

Finalment cal recalcar que aquest en aquest TFG s'ha estudiat l'aprofitament d'un residu generat en la indústria minera, sense processos com l'estudiat no s'eliminarien aquests residus i tampoc es veurien reaprofitats. Amb aquest tractament s'aconsegueix reduir considerablement l'impacte ambiental generat pels residus i amb el reaprofitament d'aquests es contribueix a l'economia circular.

10. Anàlisi dels costos associats al projecte

En aquest apartat es fa una anàlisi detallada dels costos associats al desenvolupament del projecte, desglossant-lo en diferents apartats segons el seu tipus.

- Costos de reactius i membranes

Són els costos associats als reactius usats per a crear la dissolució sintètica que ha simulat les aigües de les mines de Las Cruces, així com l'aigua usada per a fer les neteges, la pròpia dissolució o les dilucions de les mostres per analitzar via ICP. A més també s'inclouen en aquest apartat el cost de les membranes (Duracid i DK).

En la Taula 16 es detallen els reactius:

Taula 16. Costos associats als reactius i a l'aigua usada.

Reactiu	Quantitat	Preu	Cost (€)
H_2SO_4	481,2 mL	13,95 €/L	6,71
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1941,4 g	24,5 €/kg	47,56
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	984,5 g	29,9 €/kg	29,44
Na_2HAsO_4	161,8 g	299,9 €/kg	48,52
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	143,4 g	50,9 €/500 g	14,60
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	118,2 g	63 €/kg	7,45
$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	15 g	41,4 €/kg	0,62
Na_2SO_4	52,8 g	13,5 €/kg	0,71
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	34,1 g	378 €/2,5 kg	5,16
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	221 g	50,1 €/kg	11,07
PbSO_4	0,4 g	57,3 €/500 g	0,05
H_2O_2	10 mL	53,4 €/500 mL	1,10

Reactiu	Quantitat	Preu	Cost (€)
Aigua Milli-Q	4 L	2,8 €/L	11,20
Aigua desionitzada	400 L	0,8 €/L	320,00
Aigua corrent	350 L	2,69 €/m ³	0,94
TOTAL			505,13

En la Taula 17 queden detallats els costos de les membranes:

Taula 17. Costos associats a les membranes.

Membrana	Quantitat i superfície	Preu	Cost (€)
Duracid (en espiral)	1 (1,4m ²)	530 €/unitat	530 €
DK (plana)	2 (0,015m ²)	3,01 €/unitat	6,02 €
TOTAL			536,02

- Cost de les plantes

Atès que per a desenvolupar aquest projecte s'han usat dues plantes amb circuits diferents, es contemplen els costos d'ambdues. Els elements que la componen tenen una antiguitat i han estat usats prèviament i se seguiran usant en el futur. Per saber-ne el cost real s'ha tingut en compte la seva amortització (Eq 10.1).

$$Cost = \frac{Cost\ equip}{Vida\ útil} \cdot temps\ ús \quad (Eq. 10.1)$$

Els costos expressats en € i el temps i vida útil en anys.

Tenint en compte que el temps que s'han fet servir ha estat d'1 mes per a la planta de membrana en espiral i 3 mesos per a la plana, i la vida útil de cada component, els costos associats a la planta queden recollits en les Taula 18. Els que es refereixen a la d'espiral queden recollits en la Taula 19.

Taula 18. Costos associats als components de la planta de membrana plana.

Component	Quantitat	Preu (€/unitat)	Vida útil (anys)	Cost (€)
Bomba Hydra-Cell	1	3616	8	113,00
Tanc 30 L	1	185,45	8	5,79
Termòstat d'immersió DIGIT-COOL	2	2184,6	8	136,54
Tub PVC	3	2,3	5	0,35
Tub acer inoxidable	2	18	8	1,13
Vàlvula bypass	1	268,8	8	8,40
Vàlvula d'agulla	1	78,8	8	2,46
Variador de freqüència	1	775	8	24,22
Manòmetre	2	22	8	1,38
Mòdul de membrana plana	1	5338,2	8	166,82
Junta tòrica	2	36	5	3,6
Espaiadors ("Spacers")	2	693,3	5	69,33
Bomba de mà	1	666,7	8	20,83
Cabalímetre	1	476	8	14,88
Filtre	1	5,1	1	1,28
Recipient del filtre	1	26,7	8	0,83
Tub capil·lar	1	126,65	5	6,33
TOTAL				577,17

Taula 19. Costos associats als components de la planta de membrana en espiral.

Component	Quantitat	Preu (€/unitat)	Vida útil (anys)	Cost (€)
Bomba Hydra-Cell	1	3616	8	37,67
Tanc 300L de polièster	1	314	8	3,27
Instal·lació de tubs d'acer	1	1755	8	67,24
Vàlvula bypass	1	268,8	8	2,80
Vàlvula d'agulla	1	78,8	8	0,82
Mesuradors de cabal i conductivitat	1	6454,9	8	24,22
Manòmetre	1	22	8	0,23
Mòdul de membrana en espiral	1	260	8	2,71
Variadors de freqüència i instal·lació elèctrica	1	10554,2	8	141,19
Programador del PLC	1	2451	8	25,53
Cabalímetre	1	476	8	4,96
Filtre	1	5,1	1	0,43
Recipient del filtre	1	26,7	8	0,28
TOTAL				311,35

- Costos associats als equips usats

El laboratori on s'han realitzat els experiments hi ha equips a disposició de qualsevol investigador que estigui desenvolupant el projecte en les instal·lacions. D'igual manera que s'ha fet en l'apartat anterior, se n'ha calculat l'amortització. Aquest cop, però, el temps d'ús és de 4 mesos, ja que són els mateixos

aparells usats en les dues plantes. Els costos associats a aquests equips queden detallats en la Taula 20:

Taula 20. Costos associats als equips del laboratori usats.

Component	Quantitat	Preu (€/unitat)	Vida útil (anys)	Cost (€)
pH-metre	1	339,94	8	14,15
Conductímetre	1	513,04	8	21,36
Balança de precisió	1	123,37	8	5,14
TOTAL				40,65

- Costos d'electricitat

La bomba necessita energia per al seu funcionament. En aquest apartat es tenen en compte els costos energètics associats a la bomba. El seu consum és de 0,6 €/h. Es negligeixen els costos associats a la il·luminació del laboratori, així com els de l'electricitat consumida pels aparells d'ús comú. En la Taula 21 queden registrats els costos d'electricitat

Taula 21. Costos associats al consum energètic.

Aspecte	Quantitat (hores)	Preu (€/h)	Cost (€)
Electricitat de la bomba	90	0,6	54,00
TOTAL			54,00

- Costos de les anàlisis de mostres

Les mostres dels corrents s'han analitzat per l'equip de ICP-OES i ICP-MS. Altres mostres com les membranes i els precipitats per SEM, XPS i IR s'han analitzat a la mateixa universitat. Els preus són marcats per les hores de funcionament i no pel nombre de mostres. A la Taula 22 es desglossen els costos relacionats amb aquestes anàlisis.

Taula 22. Costos associats a l'anàlisi de mostres.

Aspecte	Quantitat (hores)	Preu (€/h)	Cost (€)
ICP-OES	6	135	810,00
ICP-MS	6	150	900,00
SEM	4	187,5	750,00
XPS	4	120	480,00
IR	2	22,5	45,00
TOTAL			2.985,00

- Costos del personal

El cost més elevat del projecte ve derivat del personal. Es considera que la persona encarregada del projecte és diplomada i titulada de primer cicle universitari segons el Conveni col·lectiu Nacional d'Enginyeria i Oficines tècniques. El butlletí numero 15 que recull el BOE, publicat a desembre de 2017 i encara en vigor, considera que el salari mínim anual per a l'encarregat del projecte és de 17.544,24 €. La revisió de la memòria del projecte s'ha efectuat per diplomats de tercer cicle universitari, el salari mínim anual d'aquest grup és de 23.618,28 € [38]. Comptant que diplomats de primer i tercer cicle treballen 40 hores setmanals, el cost associat al personal del projecte es recull en la Taula 23:

Taula 23. Costos associats al personal encarregat del projecte.

Aspecte	Quantitat (hores)	Preu (€/h)	Cost (€)
Recerca bibliogràfica	50	8,8	440,00
Experimental	300	8,8	2.640,00
Redacció memòria	100	8,8	880,00
Tractament de resultats	150	8,8	1.320,00
Revisió memòria	50	11,8	590,00
TOTAL			5.870,00

- Cost total

Per últim, en la Taula 24 es recopilen tots els costos desglossats anteriorment per tal de saber-ne el cost final.

Taula 24. Cost total del projecte.

Aspecte	Cost (€)
Reactius	505,13
Membranes	536,02
Plantes	888,52
Equip de laboratori	40,65
Electricitat	54,00
Anàlisi de mostres	2.985,00
Personal	5.870,00
TOTAL	10.879,32

11. Conclusions

En aquest projecte s'ha analitzat el comportament de dues membranes de NF (Duracid i DK) en el tractament de dues aigües àcides residuals de la indústria metal·lúrgica per a l'eliminació de metalls (que es poden recuperar en el corrent de concentrat) i la recuperació d'àcid sulfúric (que es pot recuperar en el corrent de permeat). Es van realitzar una sèrie d'experiments en circuit obert (amb recirculació del corrent de concentrat al tanc d'alimentació però no del corrent de permeat) i tancat (amb recirculació tant del corrent de concentrat com de permeat) amb aquesta finalitat. Es van tractar dues dissolucions d'origen i composició diferent, cadascuna en una configuració i membrana diferent.

La membrana Duracid (amb configuració en espiral i capaç de treballar amb molta acidesa), va presentar unes propietats favorables per al tractament d'aigües àcides amb alt contingut de metalls pesants. Les condicions d'operació van demostrar que la càrrega de la membrana a pH 1 és positiva, ja que es troba per sota del PI, fet que va quedar demostrat pel rebuig presentat dels metalls, superior al 93%. D'altra banda, per l'exclusió dielèctrica, els ions de càrrega monovalent van ser notablement menys rebutjats. També es va observar que a mesura que augmentava la TMP, també ho feia el rebuig dels soluts. Quan es va treballar en circuit tancat va quedar demostrat que el rebuig disminuïa a mesura que augmentava la concentració, conseqüència d'un gradient de concentració elevat entre el corrent de permeat i concentrat, que afavoria la difusió a través de la membrana. Treballant amb el circuit obert fins a una recuperació del 83% de permeat, es va aconseguir concentrar els metalls fins a 4 vegades aproximadament la seva concentració inicial i, a la vegada es va obtenir un permeat ric en sulfúric, el rebuig dels metalls va ser superior al 90% fins al 80% de recuperació de volum.

La membrana DK (amb configuració plana), també va presentar unes propietats favorables per al tractament d'aigües àcides ($2,1 < \text{pH} < 3,1$) amb alt contingut de metalls pesants. D'igual manera que amb la Duracid, també es va poder obtenir un corrent d'àcid lliure de metalls i un altre de més concentrat de metalls. Es va tractar la dissolució a diferents pHs, amb alt i baix contingut de ferro. Per a ambdues dissolucions es va observar la mateixa tendència: a pH 3,1 oferir millors resultats. Per sobre el PI (2,6) la membrana es troba carregada positivament i el sulfat, majoritàriament com SO_4^{2-} és altament rebutjat. Aquest compost, present amb una elevada concentració en comparació a la resta d'ions, va condicionar el rebuig dels metalls pel principi de l'electroneutralitat, provocant que aquests també es veiessin augmentats. Es va poder comprovar que el rebuig augmentava quan també ho feia la TMP, i que els multivalents, per exclusió dielèctrica, van ser notablement més rebutjats que els monovalents. Els mateixos efectes produïts en la Duracid treballant en circuit obert van ser observats en la DK, en aquest cas va ser possible concentrar els metalls fins a valors de 2. D'altra banda els experiments amb baix contingut de Fe van presentar un rebuig força menor (10% menys aprox.). Es creu que la causa és el fenomen de la doble capa elèctrica, produït per l'augment de concentració de

Aplicació de tecnologies de membranes de nanofiltració per a la recuperació de metalls d'aigües àcides d'indústries hidrometal·lúrgiques.

Na⁺. Pel disseny de la planta, només es va poder recuperar el 50% de permeat. Per a tots els experiments amb circuit tancat es va poder caracteritzar el transport dels ions amb el SDFM, trobant les permeabilitats d'aquests en cada assaig.

La caracterització de la membrana mitjançant tècniques de microscòpia avançada (SEM, XPS i IR), va permetre determinar el gruix de la capa activa (100nm) de les diferents membranes, alhora que la composició elemental. La Duracid presenta una capa activa de polisulfonamida, mentre la DK és de poliamida, ambdues capes actives reforçades amb polièster i polisulfona. També es van analitzar els precipitats obtinguts durant el procés experimental. Per a la planta de membrana plana aquests eren sulfats de ferro, calci, manganès o alumini, depenent del precipitat; mentre la d'espiral, generalment es va observar una mescla de sulfats de ferro i arsènic a un pH lleugerament inferior a 1.

Bibliografia

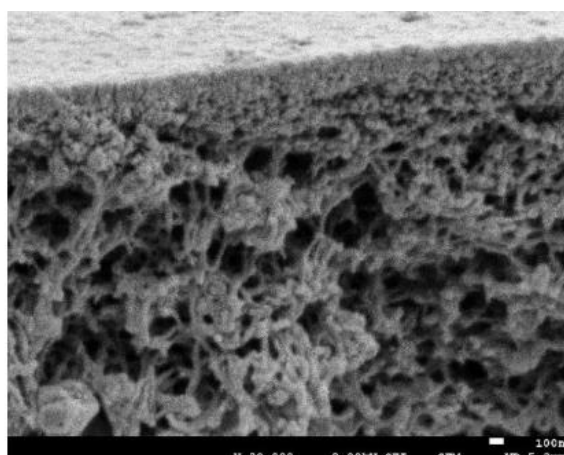
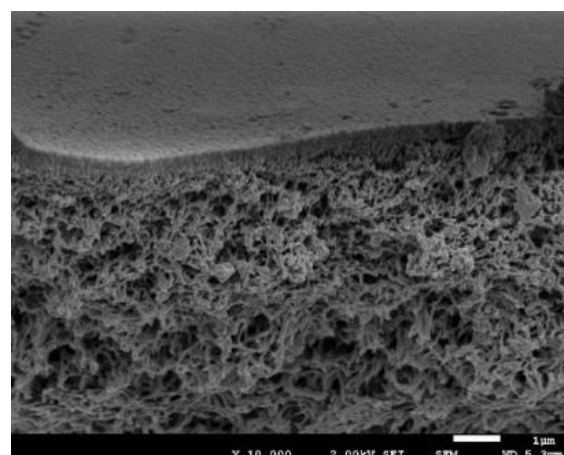
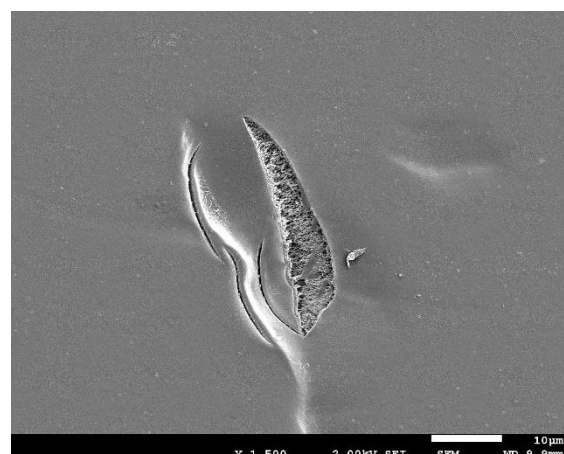
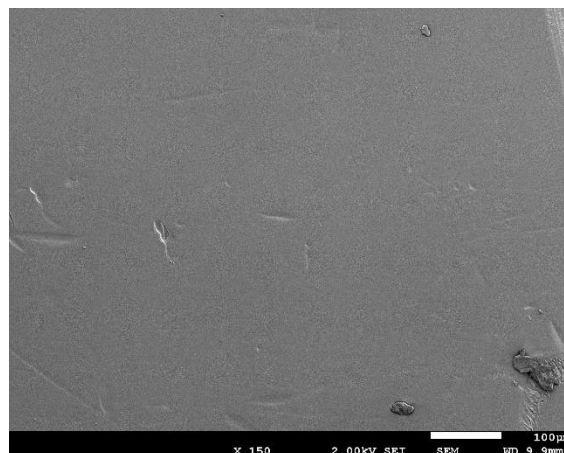
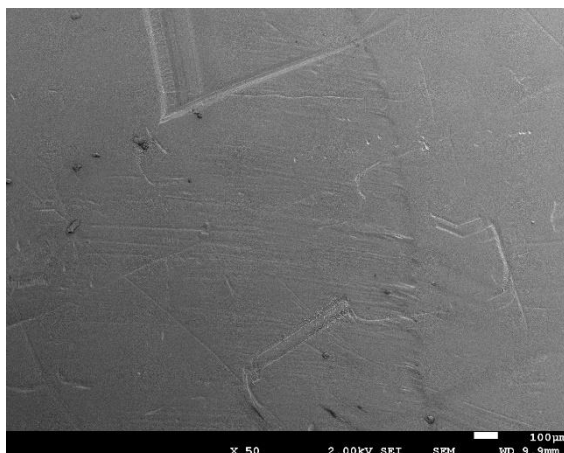
- [1] I. C. Martiàñez, El complejo minero-hidrometalúrgico Las Cruces. Descripción de las operaciones. A: *Industria y minería*, Octubre de 2011. num. 389, pàgs. 31-37 ISSN 1137-8042.
- [2] M. L. Nicolle i J. Marko; Valkama, Kari; Karonen. Leaching of Copper Sulphides. A: *Hydrometallurgy*, Juliol 2015. pp. 341–420.
- [3] Z. Stevanović *et al.* Leach-SX-EW copper revalorization from overburden of abandoned copper mine Cerovo, Eastern Serbia. A: *Journal of Mining Metall and Metallurgy*, 2009. vol. 45, no. 1, pp. 45–57.
- [4] Junta de Andalucía, Informational dossier Aznalcóllar mine. A: *Power Plants*, 2015. pp. 1–14.
- [5] J. Sebasti, Tecnología de membranas: desarrollo histórico / Membrane technology: historical development. A: *Entre Ciencia e Ingeniería*, 2016. num.19 pàgs. 89-98 ISSN 1909-8367.
- [6] S. Judd i Bruce Jefferson, *Membranes for Industrial Wastewater Recovery and Re-use*. Elsevier Science, 2012, pàgs. 13–73. ISBN 9781856173896.
- [7] I. H. Tsibranska and B. Tylkowski. Concentration of ethanolic extracts from *Sideritis* ssp. L. by nanofiltration: Comparison of dead-end and cross-flow modes. A: *Food Bioprod. Process*, 2013. vol. 91, num. 2, pp. 169–174.
- [8] R. W. Baker, *Membrane technology and applications, Third Edition*. A: [en línia] pàgs 1-13; 97-102. 2012. ISBN 9781118359686 [Consulta: Abril de 2019]. Disponible a: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9781118359686>.
- [9] Osmotech Membrane. *Advantages of Membrane Technology*. A: [en línia]. [Consulta: 22 d'Abril de 2019]. Disponible a: [Http://osmotechmembranes.com/layers.php](http://osmotechmembranes.com/layers.php).
- [10] *Particle Size Chart Removal Range by Filtration* A: [en línia]. [Consulta: 22 d'Abril de 2019]. Disponible a: <https://www.h2odistributors.com/pages/info/diagram-particle-sizes.asp>.
- [11] *Configuration Modules Transport Fouling*. A: [en línia]. [Consulta: 22 d'Abril de 2019]. Disponible a: <https://slideplayer.com/slide/4427966/>.
- [12] A. G. . W. Schäfer, A.I.; Fane i T.D. *Nanofiltration: Principles and applications*. Elsevier Science, 2005, pàgs.41-82. ISBN 9781856174053.
- [13] Porex Filtration Group. *Utilizing Microfiltration Technology in Lime Softening*. A: [en línia]. [Consulta: 22 d'Abril de 2019]. Disponible a: <http://www.porexfiltration.com/downloads/lime-softening-case-study/>.
- [14] I. Ahmad Fauzi, Jye, L.W. *Nanofiltration membranes: synthesis, characterization, and applications*. A: [en línia]. pp 1-13; 33-47. 2017. [Consulta: 22 d'Abril 2019]. Disponible a: <https://b-ok.cc/book/2872163/348c24>.

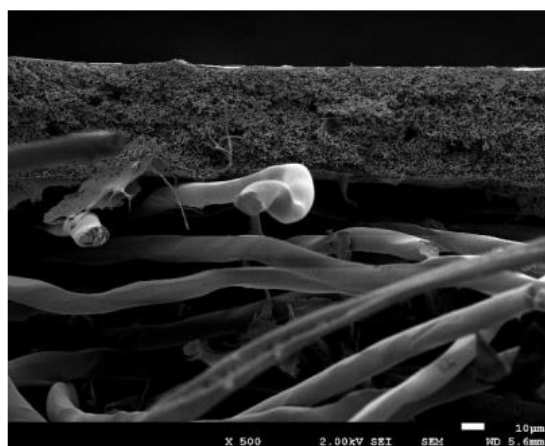
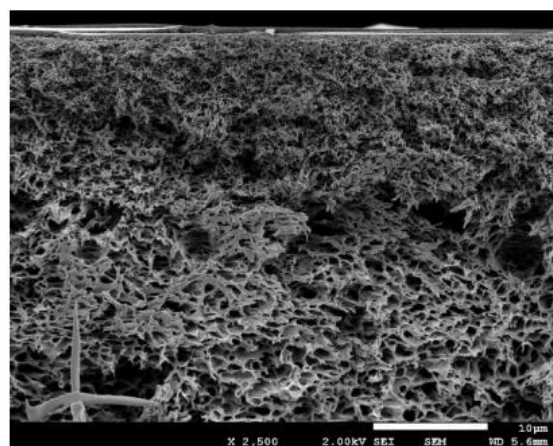
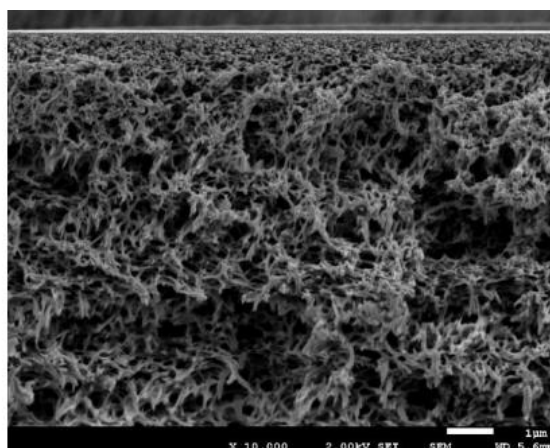
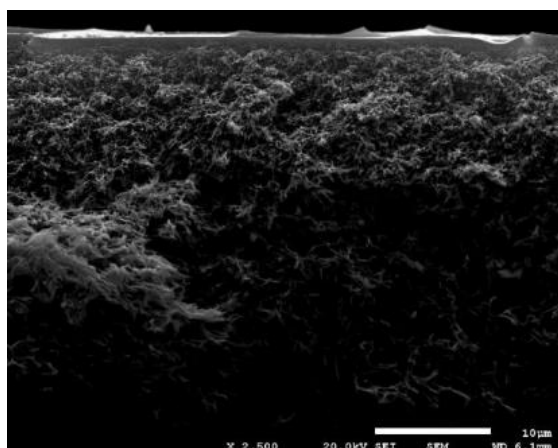
- [15] R. B. Schoch, J. Han, i P. Renaud. Transport phenomena in nanofluidics. A: *Reviews of Modern Physics*, 2008. vol. 80, num. 3, pp. 839–883 ISSN: 1539-0756.
- [16] N. Pages, A. Yaroshchuk, O. Gibert, i J. L. Cortina. Rejection of trace ionic solutes in nanofiltration: Influence of aqueous phase composition. A: *Chemical Engineering Science*, 2013. vol. 104, pp. 1107–1115.
- [17] M. Mullett, R. Fornarelli, i D. Ralph. Nanofiltration of mine water: Impact of feed pH and membrane charge on resource recovery and water discharge. A: *Membranes*, 2014. vol. 4, num. 2. pàgs. 163–180. ISSN 2077-0375.
- [18] J. Luo and Y. Wan. Effects of pH and salt on nanofiltration-a critical review. A: *Journal of Membrane Science*, 2013. vol. 438, pàgs. 18–28.
- [19] J. López, M. Reig, A. Yaroshchuk, E. Licon, O. Gibert, i J. L. Cortina. Experimental and theoretical study of nanofiltration of weak electrolytes: $\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-/\text{H}^+$ system. A: *Journal of Membrane Science*, 2018. vol. 550, pàgs. 389–398.
- [20] L. D. Nghiem i T. Fujioka. Removal of Emerging Contaminants for Water Reuse by Membrane Technology. A: *Emerging Membrane Technology for Sustainable Water Treatment*, 2016. pàgs. 217–247.
- [21] A. L. Lim i R. Bai. Membrane fouling and cleaning in microfiltration of activated sludge wastewater. A: *Journal of Membrane Science*, 2003. vol. 216, pàgs. 279–290.
- [22] SAMCO. *Types of membrane fouling*. A: [en línia]. [Consulta: 15 de maig de 2019] Disponible a: <https://www.samcotech.com/types-of-membrane-fouling-and-causes/>.
- [23] Membrane Solutions. *Four types of Membrane Fouling*. A: [en línia]. [Consulta: 15 de maig de 2019] Disponible a: https://www.membrane-solutions.com/News_1224.htm.
- [24] Lenntech. *Membrane cleaning technologies*. A: [en línia]. [Consulta: 15 de maig de 2019] Disponible a: <https://www.lenntech.com/membrane-cleaning.htm>.
- [25] B. Kose Mutlu, B. Cantoni, A. Turolla, M. Antonelli, H. Hsu-Kim, i M. R. Wiesner. Application of nanofiltration for Rare Earth Elements recovery from coal fly ash leachate: Performance and cost evaluation. A: *Journal of Membrane Science*, 2018. vol. 349, pàgs. 309–317.
- [26] T. Schütte, C. Niewersch, T. Wintgens, i S. Yüce- Phosphorus recovery from sewage sludge by nanofiltration in diafiltration mode. A: *Journal of Membrane Science*, 2015. vol. 480, pàgs. 74–82.
- [27] T. J. K. Visser, S. J. Modise, H. M. Krieg, i K. Keizer. The removal of acid sulphate pollution by nanofiltration. A: *Desalination*, 2001. vol. 140, pàgs. 79–86.
- [28] B. A. M. Al-Rashdi, D. J. Johnson, i N. Hilal. Removal of heavy metal ions by nanofiltration. A: *Desalination*, 2013. vol. 315, pàgs. 2–17.
- [29] C. V. Gherasim i P. Mikulášek. Influence of operating variables on the removal of heavy metal ions from aqueous solutions by nanofiltration. A: *Desalination*, 2014. vol. 343, pp. 67–74.

- [30] Lenntech. *Duracid Series*. A: [en línia]. [Consulta: 30 de Juny de 2019] Disponible a: <https://www.lenntech.com/Data-sheets/GE-Osmonics-Duracid-Series-L.pdf>.
- [31] Lenntech. *DK Series*. A: [en línia]. [Consulta: 30 de Juny de 2019] Disponible a: <https://www.lenntech.com/Data-sheets/GE-Osmonics-DK-Series-High-Rejection-Nanofiltration-RO-Elements-L.pdf>.
- [32] D. Beauchemin. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Methods. A: *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry (Second Edition)*, 1999. pàgs. 1005-1010.
- [33] R. Cornelis i M. Nordberg. General Chemistry Sampling Analytical Methods, and Speciation. A: *Handbook on the Toxicology of Metals (Third Edition)*, 2007. pàgs. 11-38.
- [34] Webb, J, i J.H. Holgate. Microscopy: Scanning electron microscopy. A: *Encyclopedia of food sciences and nutrition*, 2003. pàgs 3922-3928.
- [35] Elettra Sincrotrone Trieste. *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. A: [en línia]. [Consulta: 6 de Juliol de 2019] Disponible a: <http://www.elettra.trieste.it/lightsources/labs-and-services/surface-lab/x-ray-photoelectron-spectroscopy.html>.
- [36] Enciclopèdia.cat. *Impacte ambiental*. A: [en línia]. [Consulta: 2 de setembre de 2019] Disponible a: <https://www.enciclopedia.cat/EC-GEC-0251061.xml>.
- [37] H. Zuñiga. *Elaborem un estudio de impacto ambiental*. A: [en línia]. [Consulta: 2 de setembre de 2019] Disponible a: <https://en.calameo.com/read/0056120937450274e7f6e>.
- [38] Agencia Estatal Boletín Oficial del Estado. *XVIII CONVENIO COLECTIVO NACIONAL DE EMPRESAS DE INGENIERÍA Y OFICINAS DE ESTUDIOS TÉCNICOS*. A: [en línia]. [Consulta: 5 de setembre de 2019] Disponible a: https://www.boe.es/diario_boe/txt.php?id=BOE-A-2017-542.

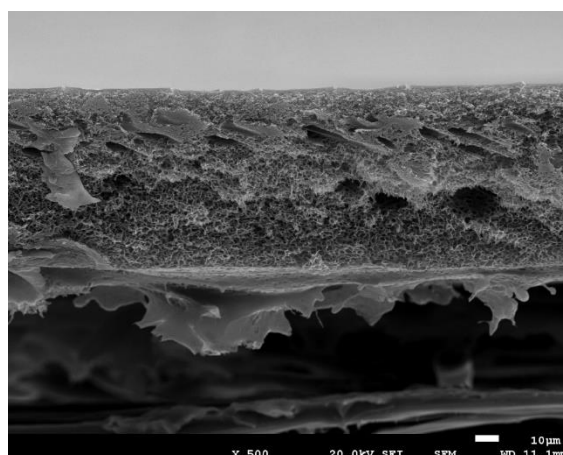
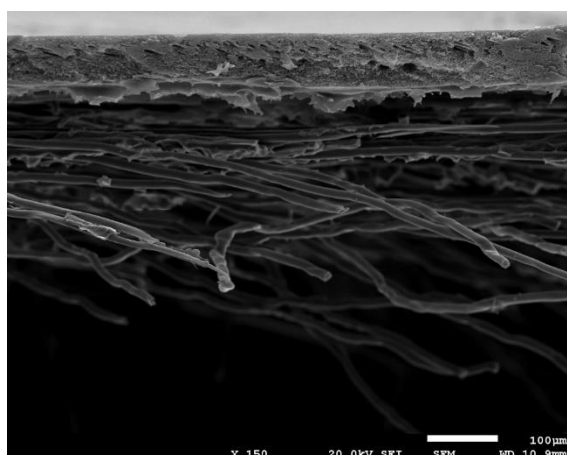
ANNEX A. SEM

MEMBRANA DURACID

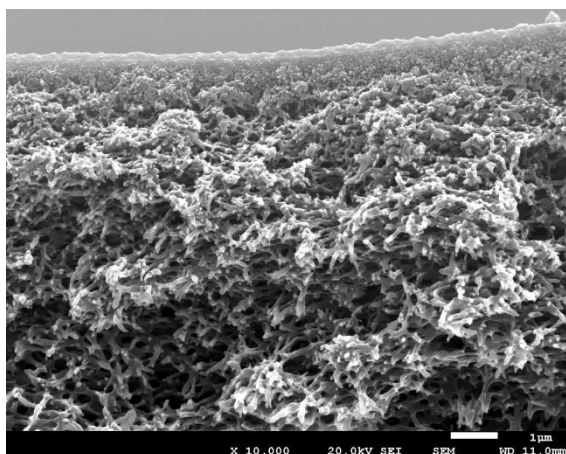
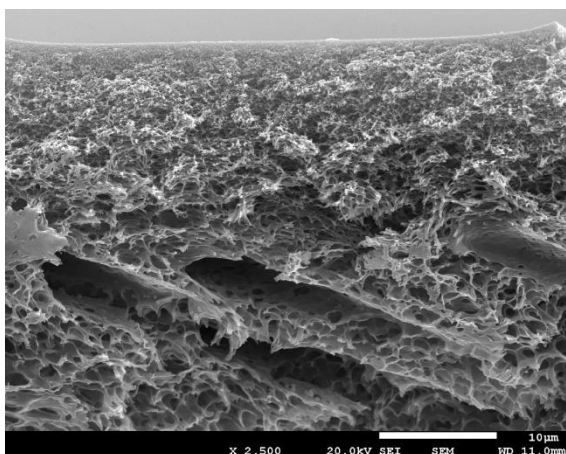




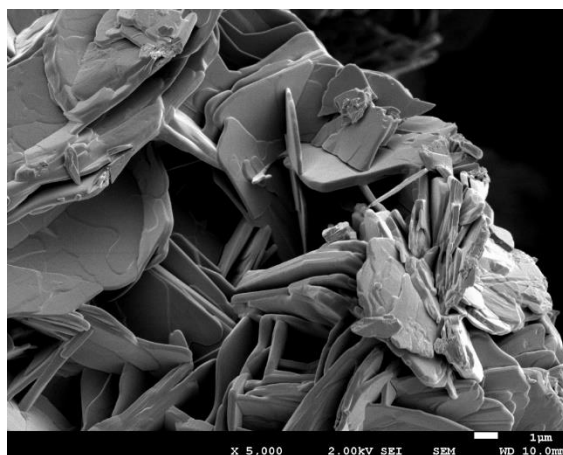
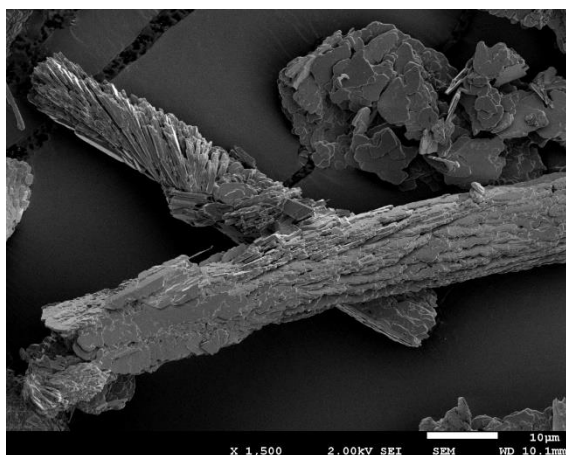
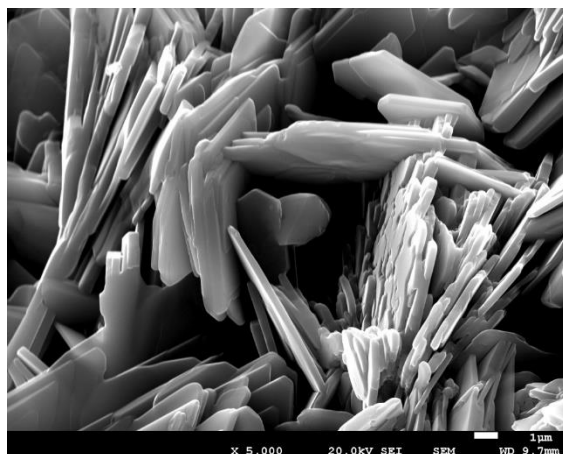
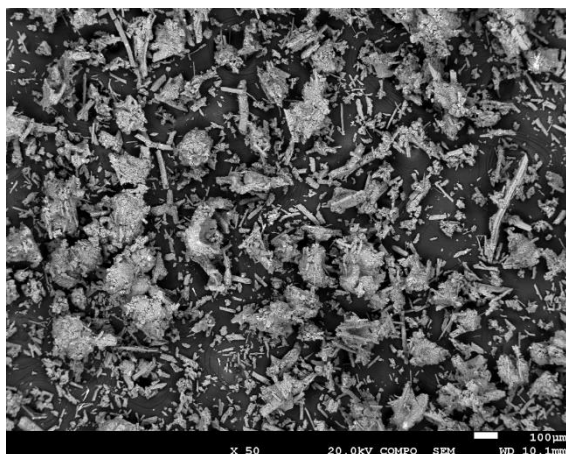
MEMBRANA DK

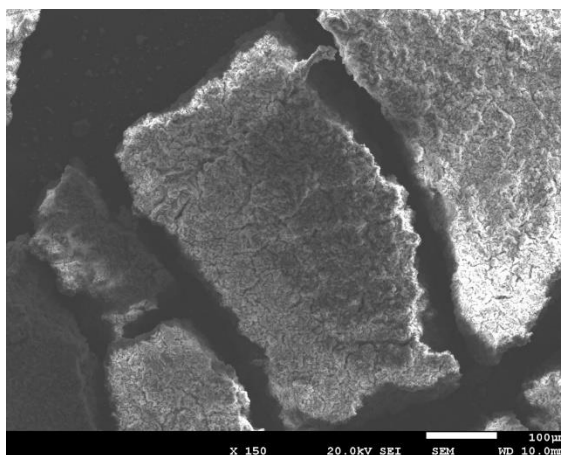
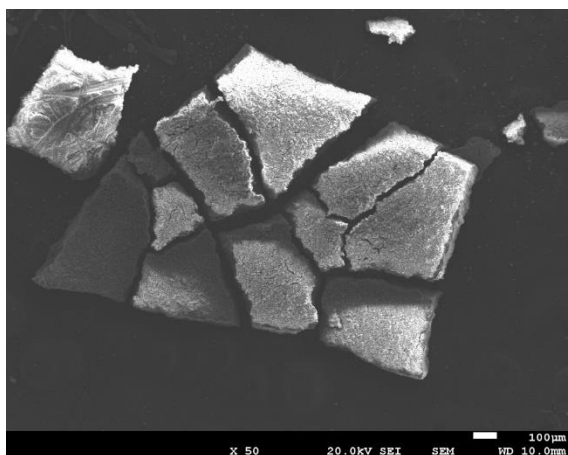
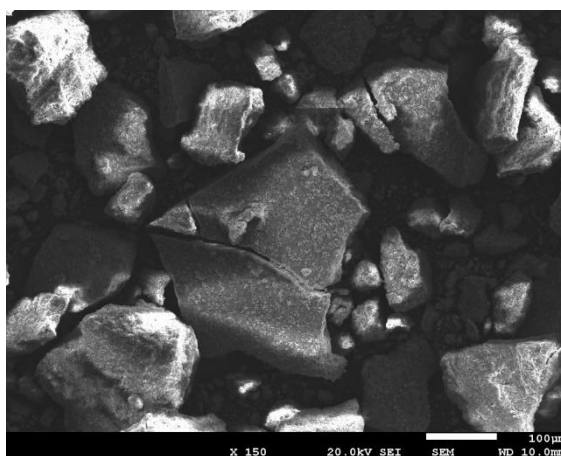
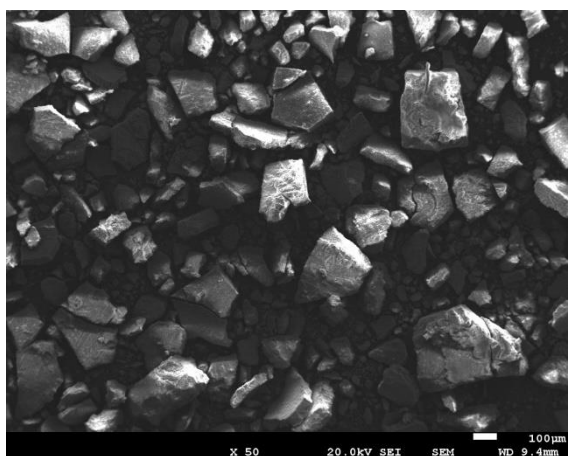


Aplicació de tecnologies de membranes de nanofiltració per a la recuperació de metalls d'aigües àcides d'indústries hidrometal·lúrgiques.



PRECIPITAT FORMAT EN LA DISSOLUCIÓ SINTÈTICA

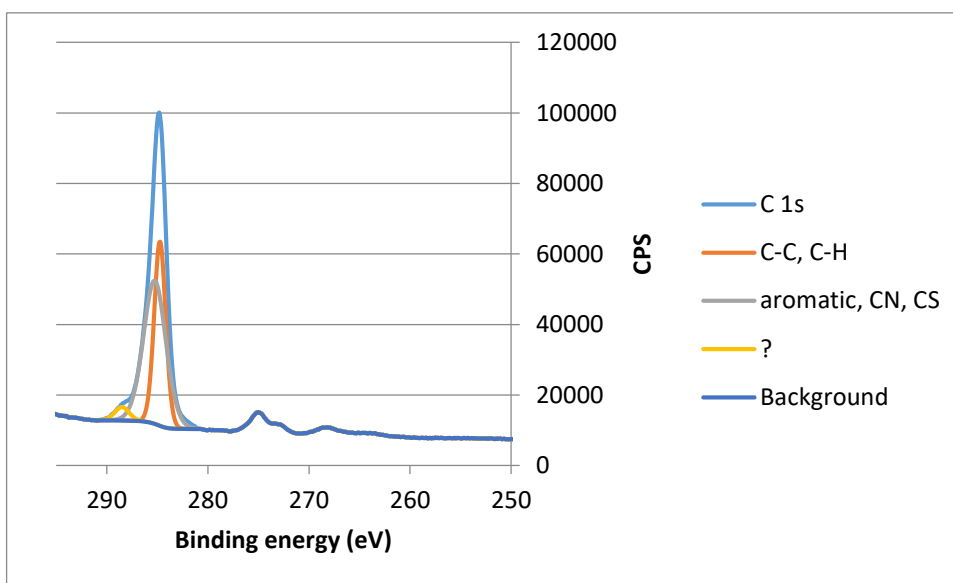


PRECIPITAT 1**PRECIPITAT 2****PRECIPITAT 3**

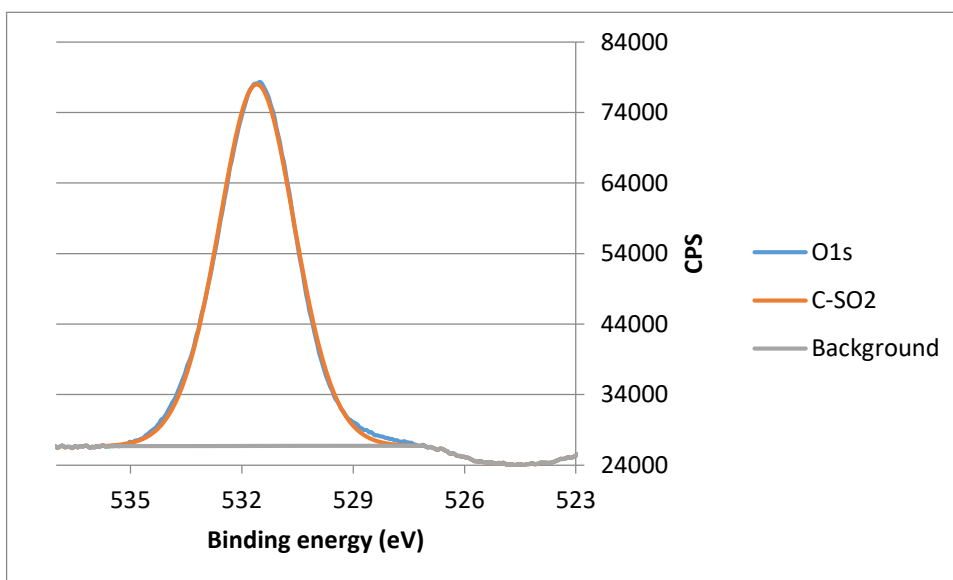
ANNEX B. XPS

XPS DURACID

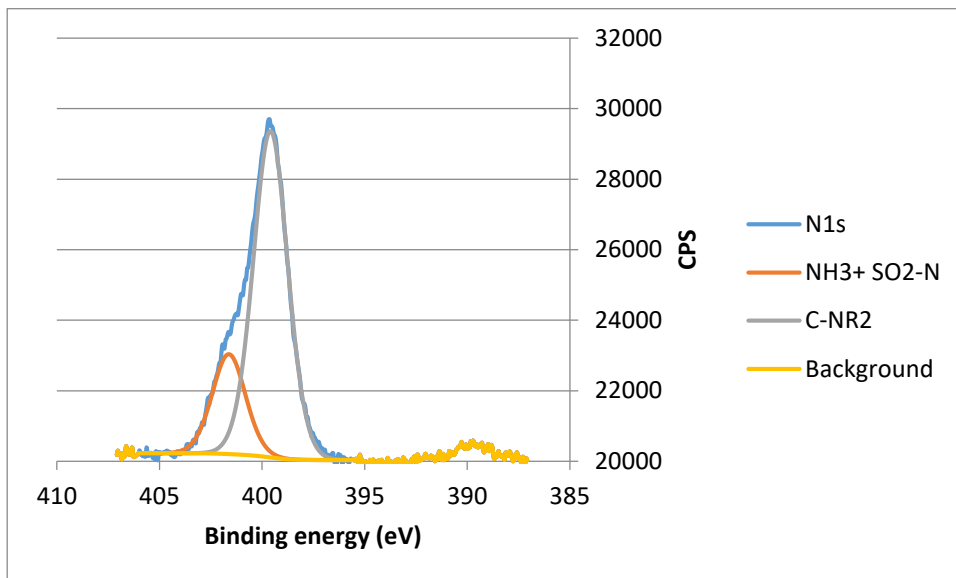
- Pic carboni



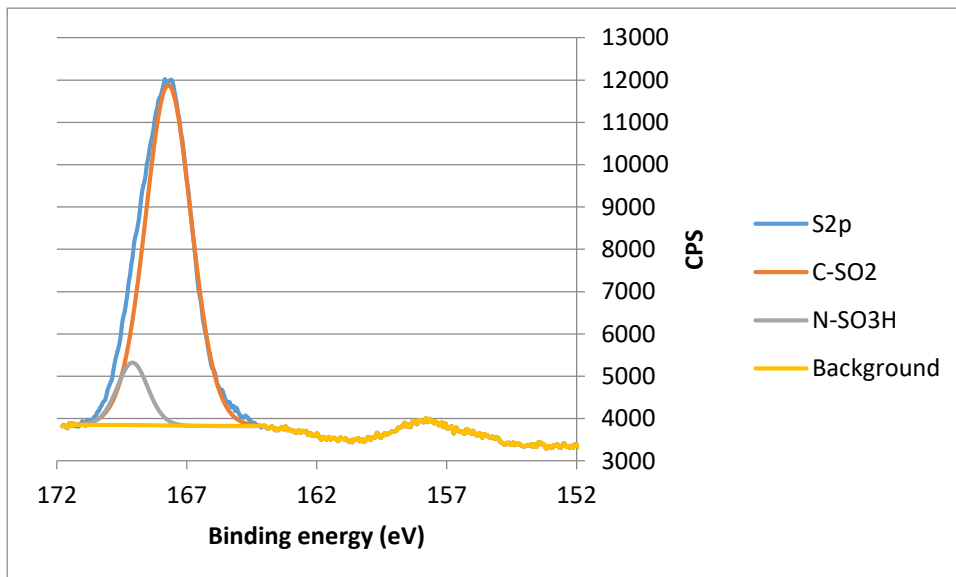
- Pic oxigen



- Pic nitrogen

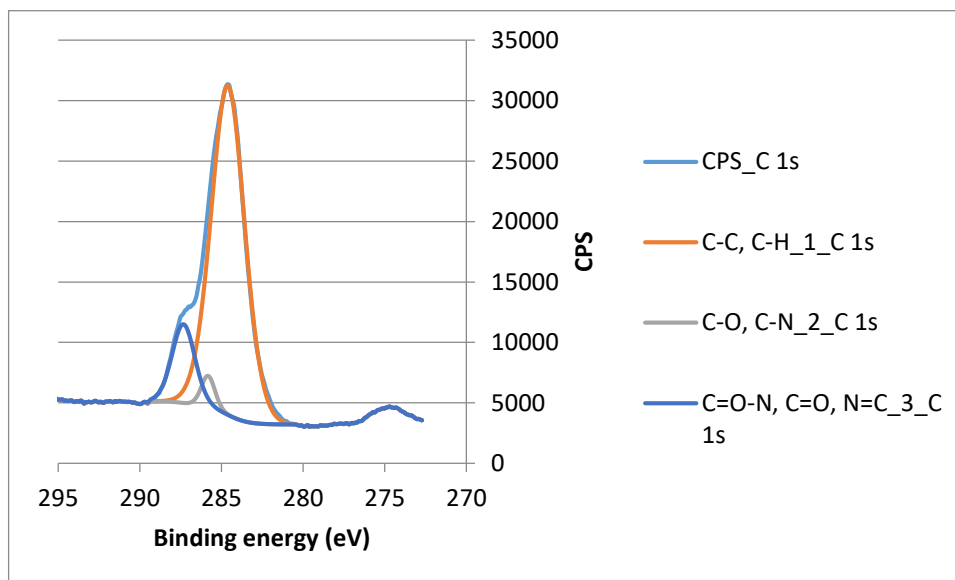


- Pic sofre

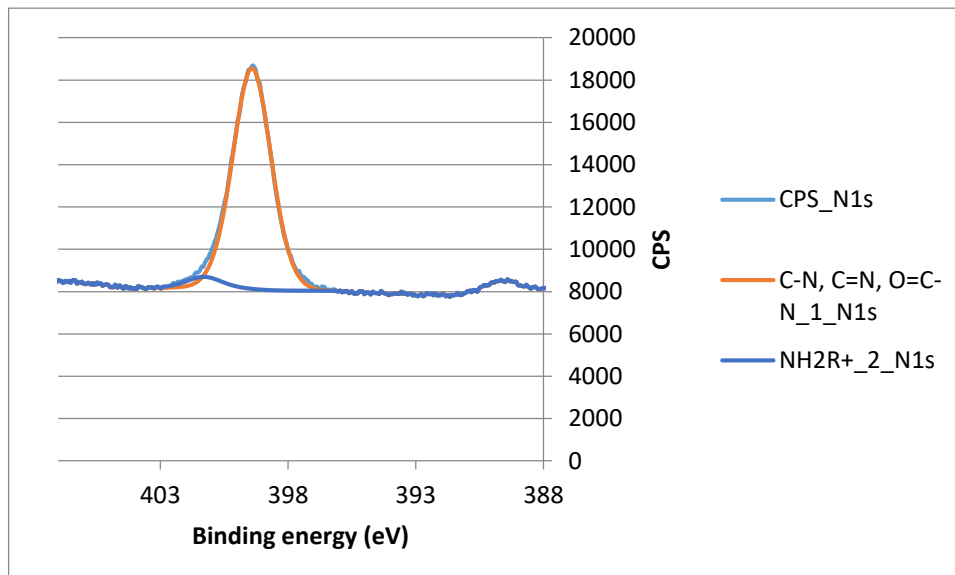


DK

- Pic carboni



- Pic nitrogen



- Pic oxigen

